

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012年7月19日(19.07.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/096023 A1

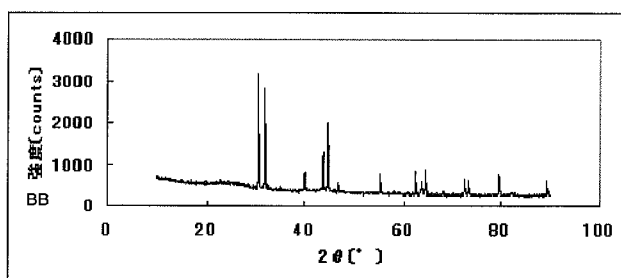
- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)  
B01J 31/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/068184
- (22) 国際出願日: 2011年8月9日(09.08.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-006191 2011年1月14日(14.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 昭和  
電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号  
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 門田 隆二  
(MONDEN, Ryuji) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝  
大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内  
Tokyo (JP). 今井 卓也(IMAI, Takuya) [JP/JP]; 〒  
1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号  
昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 脇坂 安顕
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT  
PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反  
田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階  
Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,  
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FUEL CELL ELECTRODE CATALYST, FUEL CELL ELECTRODE CATALYST,  
AND APPLICATION THEREOF

(54) 発明の名称: 燃料電池用電極触媒の製造方法、燃料電池用電極触媒およびその用途

[図1]  
(触媒1) AA



AA (CATALYST 1)  
BB INTENSITY (COUNTS)

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for, through thermal processing at a relatively low temperature, producing a fuel cell electrode catalyst having a high catalytic activity and containing a metal element selected from aluminum, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, strontium, yttrium, tin, tungsten, and cerium. [Solution] The method for producing a fuel cell electrode catalyst is characterized by containing: a step (1) for obtaining a catalyst precursor solution by combining at least a solvent, a specific metal compound (1), and a nitrogen-containing organic compound (2); a step (2) for eliminating the solvent from the catalyst precursor solution; and a step (3) for obtaining an electrode catalyst by thermal processing of the solid residue obtained from step (2) at a temperature of 500-1100°C. The method for producing a fuel cell electrode catalyst is further characterized by a portion or the entirety of the metal compound (1) being a compound containing, as the metal element, a metal element (M1) selected from aluminum, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, strontium, yttrium, tin, tungsten, and cerium.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/096023 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

[課題] 比較的低い温度での熱処理を経て、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ストロンチウム、イットリウム、スズ、タンゲステンおよびセリウムから選ばれる金属元素を含む、高い触媒活性を有する燃料電池用電極触媒を製造する方法を提供すること。 [解決手段] 少なくとも特定の金属化合物 (1) と、窒素含有有機化合物 (2) と、溶媒と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)、および工程 (2) で得られた固形分残渣を 500~1100℃の温度で熱処理して電極触媒を得る工程 (3) を含み、前記金属化合物 (1) の一部または全部が、金属元素としてアルミニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ストロンチウム、イットリウム、スズ、タンゲステンおよびセリウムから選ばれる金属元素 M1 を含有する化合物であることを特徴とする燃料電池用電極触媒の製造方法。

## 明 細 書

発明の名称：

燃料電池用電極触媒の製造方法、燃料電池用電極触媒およびその用途

### 技術分野

[0001] 本発明は燃料電池用電極触媒の製造方法、燃料電池用電極触媒およびその用途に関する。

### 背景技術

[0002] 高分子固体型燃料電池は、高分子固体電解質をアノードとカソードとで挟み、アノードに燃料を供給し、カソードに酸素または空気を供給して、カソードで酸素が還元されて電気を取り出す形式の燃料電池である。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。

[0003] 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（空気極）表面やアノード（燃料極）表面には、触媒を含む層（以下「燃料電池用触媒層」とも記す。）が設けられていた。

[0004] この触媒として、一般的に貴金属が用いられており、貴金属の中でも高い電位で安定であり、活性が高い白金、パラジウムなどの貴金属が主として用いられてきた。しかし、これらの貴金属は価格が高く、また資源量が限られていることから、代替可能な触媒の開発が求められていた。

[0005] また、カソード表面に用いる貴金属は、酸性雰囲気下では溶解する場合があります。このため酸性雰囲気下で腐食せず、耐久性に優れ、高い酸素還元能を有する触媒の開発が強く求められていた。

[0006] 貴金属代替触媒として、貴金属を一切使わない卑金属炭化物、卑金属酸化物、卑金属炭窒酸化物、カルコゲン化合物及び炭素触媒などが報告されている（例えば、特許文献1～特許文献4を参照）。これらの材料は、白金などの貴金属材料に比べて、安価であり、資源量が豊富である。

- [0007] しかしながら、特許文献1及び特許文献2に記載された卑金属材料を含むこれらの触媒は、実用的に十分な酸素還元能が得られていないという問題点がある。
- [0008] また、特許文献3及び特許文献4に記載された触媒は、高い酸素還元触媒活性を示すが、燃料電池運転条件下での安定性が非常に低いことが問題点である。
- [0009] このような貴金属代替触媒として、特許文献5及び特許文献6でのNb及びTi炭窒酸化物は上記性能を有効に発現できることから、特に注目されている。
- [0010] 特許文献5及び特許文献6に記載された触媒は、従来の貴金属代替触媒に比べてきわめて高性能であるが、その製造工程の一部において1600℃～1800℃という高温下での加熱処理が必要であった（例えば特許文献5実施例1または特許文献6実施例1）。
- [0011] このような高温加熱処理は工業的には不可能ではないが困難をともない、設備費の高騰や運転管理の困難を招き、ひいては製造コストが高くなることからより安価に製造出来る方法の開発が望まれていた。
- [0012] 特許文献7には、酸化物と炭素材料前駆体との混合材料を焼成することを特徴とする電極触媒の製造方法が開示されているが、十分な触媒性能を持つ電極触媒は得られていない。
- [0013] 特許文献8には、コバルトなどの多核錯体を用いてなる燃料電池用電極触媒が開示されているが、原料の毒性が高く、高コストであり、十分な触媒活性を持たないという問題があった。
- [0014] また、従来、貴金属代替触媒に用いられる金属元素は限定的であったことから、種々の金属元素を貴金属代替触媒に応用できることが望ましい。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0015] 特許文献1：特開2004-303664号公報  
特許文献2：国際公開第07/072665号パンフレット

特許文献3：米国特許出願公開第2004/0096728号明細書

特許文献4：特開2005-19332号公報

特許文献5：国際公開第2009/031383パンフレット

特許文献6：国際公開第2009/107518パンフレット

特許文献7：特開2009-255053号公報

特許文献8：特開2008-258150号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0016] 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する。

[0017] すなわち本発明の目的は、比較的低い温度での熱処理を経て、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ストロンチウム、イットリウム、スズ、タングステンおよびセリウムから選ばれる金属元素を含む、高い触媒活性を有する燃料電池用電極触媒を製造する方法を提供することである。

[0018] また本発明は、燃料電池用電極触媒として有用な新規な熱処理物を提供することを目的とする。

[0019] さらに本発明は、高い触媒活性を有する燃料電池用電極触媒およびその用途（電極等）を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0020] 本発明は、たとえば以下の[1]～[16]に関する。

[0021] [1]

少なくとも金属化合物(1)と、窒素含有有機化合物(2)と、溶媒と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

工程(2)で得られた固形分残渣を500～1100℃の温度で熱処理して電極触媒を得る工程(3)

を含み、

前記金属化合物(1)の一部または全部が、金属元素としてアルミニウム

、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ストロンチウム、イットリウム、スズ、タングステンおよびセリウムから選ばれる金属元素M1を含有する化合物であり、

前記工程（1）で用いられる成分のうち溶媒以外の少なくとも1つの成分が酸素原子を有する

ことを特徴とする燃料電池用電極触媒の製造方法。

[0022] [2]

前記工程（1）において、ホウ素、リンおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素Aならびにフッ素を含有する化合物（3）をさらに混合することを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

[0023] [3]

前記化合物（3）が、フッ素を含有するホウ酸誘導体、フッ素を含有するスルホン酸誘導体およびフッ素を含有するリン酸誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記[2]に記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

[0024] [4]

前記工程（1）において、前記金属化合物（1）の溶液と、前記窒素含有有機化合物（2）とを混合することを特徴とする上記[1]～[3]のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

[0025] [5]

前記工程（1）において、ジケトン構造を有する化合物からなる沈殿抑制剤をさらに混合することを特徴とする上記[1]～[4]のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

[0026] [6]

前記金属化合物（1）が、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属有機酸塩、金属酸ハロゲン化物、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、金属過ハロゲン酸塩、金属次亜ハロゲン酸塩および金属錯体からなる群から選

ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記[1]～[5]のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

[0027] [7]

前記窒素含有有機化合物(2)が、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、およびニトロソ基、ならびにピロール環、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、およびピラジン環から選ばれる1種類以上を分子中に有することを特徴とする上記[1]～[6]のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

[0028] [8]

前記窒素含有有機化合物(2)が、水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、酸ハライド基、スルホ基、リン酸基、ケトン基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる1種類以上を分子中に有することを特徴とする上記[1]～[7]のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

[0029] [9]

前記工程(3)において、前記固形分残渣を、水素ガスを0.01体積%以上10体積%以下含む雰囲気中で熱処理することを特徴とする上記[1]～[8]のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

[0030] [10]

上記[1]～[9]のいずれかに記載の製造方法で得られる燃料電池用電極触媒。

[0031] [11]

上記[10]に記載の燃料電池用電極触媒を含むことを特徴とする燃料電池用触媒層。

[0032] [12]

上記[11]に記載の燃料電池用触媒層と多孔質支持層とを有することを特徴とする電極。

[0033] [13]

カソードとアノードと前記カソードおよび前記アノードの間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体であって、前記カソードおよび／または前記アノードが上記 [12] に記載の電極であることを特徴とする膜電極接合体。

[0034] [14]

上記 [13] 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。

[0035] [15]

固体高分子型燃料電池であることを特徴とする上記 [14] に記載の燃料電池。

[0036] [16]

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する物品であって、上記 [14] または [15] に記載の燃料電池を備えることを特徴とする物品。

### 発明の効果

[0037] 本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法によれば、比較的低い温度での熱処理を経て、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ストロンチウム、イットリウム、スズ、タングステンおよびセリウムから選ばれる金属元素を含む、高い触媒活性を有する燃料電池用電極触媒を製造することができる。

[0038] また本発明の熱処理物は、燃料電池用電極触媒として有用である。

[0039] さらに本発明の燃料電池用電極触媒は、高い触媒活性を有し、各種用途（電極等）に有用である。

### 図面の簡単な説明

[0040] [図1] 図1は、実施例1の触媒（1）の粉末X線回折スペクトルである。

[図2] 図2は、実施例1の燃料電池用電極（1）の酸素還元電流密度－電位曲線である。

[図3]図3は、実施例2の触媒(2)の粉末X線回折スペクトルである。

[図4]図4は、実施例2の燃料電池用電極(2)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図5]図5は、実施例3の触媒(3)の粉末X線回折スペクトルである。

[図6]図6は、実施例3の燃料電池用電極(3)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図7]図7は、実施例4の触媒(4)の粉末X線回折スペクトルである。

[図8]図8は、実施例4の燃料電池用電極(4)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図9]図9は、実施例5の触媒(5)の粉末X線回折スペクトルである。

[図10]図10は、実施例5の燃料電池用電極(5)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図11]図11は、実施例6の触媒(6)の粉末X線回折スペクトルである。

[図12]図12は、実施例6の燃料電池用電極(6)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図13]図13は、実施例7の触媒(7)の粉末X線回折スペクトルである。

[図14]図14は、実施例7の燃料電池用電極(7)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図15]図15は、実施例8の触媒(8)の粉末X線回折スペクトルである。

[図16]図16は、実施例8の燃料電池用電極(8)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図17]図17は、実施例9の触媒(9)の粉末X線回折スペクトルである。

[図18]図18は、実施例9の燃料電池用電極(9)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図19]図19は、実施例10の触媒(10)の粉末X線回折スペクトルである。

[図20]図20は、実施例10の燃料電池用電極(10)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図21]図21は、実施例11の触媒(11)の粉末X線回折スペクトルである。

[図22]図22は、実施例11の燃料電池用電極(11)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図23]図23は、実施例12の触媒(12)の粉末X線回折スペクトルである。

[図24]図24は、実施例12の燃料電池用電極(12)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図25]図25は、実施例13の触媒(13)の粉末X線回折スペクトルである。

[図26]図26は、実施例13の燃料電池用電極(13)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図27]図27は、実施例14の触媒(14)の粉末X線回折スペクトルである。

[図28]図28は、実施例14の燃料電池用電極(14)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図29]図29は、実施例15の触媒(15)の粉末X線回折スペクトルである。

[図30]図30は、実施例15の燃料電池用電極(15)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図31]図31は、実施例16の触媒(16)の粉末X線回折スペクトルである。

[図32]図32は、実施例16の燃料電池用電極(16)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図33]図33は、実施例17の触媒(17)の粉末X線回折スペクトルである。

[図34]図34は、実施例17の燃料電池用電極(17)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図35]図35は、実施例18の触媒(18)の粉末X線回折スペクトルである。

[図36]図36は、実施例18の燃料電池用電極(18)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図37]図37は、実施例19の触媒(19)の粉末X線回折スペクトルである。

[図38]図38は、実施例19の燃料電池用電極(19)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図39]図39は、実施例20の触媒(20)の粉末X線回折スペクトルである。

[図40]図40は、実施例20の燃料電池用電極(20)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図41]図41は、実施例21の触媒(21)の粉末X線回折スペクトルである。

[図42]図42は、実施例21の燃料電池用電極(21)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図43]図43は、実施例22の触媒(22)の粉末X線回折スペクトルである。

[図44]図44は、実施例22の燃料電池用電極(22)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図45]図45は、実施例23の触媒(23)の粉末X線回折スペクトルである。

[図46]図46は、実施例23の燃料電池用電極(23)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図47]図47は、実施例24の触媒(24)の粉末X線回折スペクトルである。

[図48]図48は、実施例24の燃料電池用電極(24)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図49]図49は、実施例25の触媒(25)の粉末X線回折スペクトルである。

[図50]図50は、実施例25の燃料電池用電極(25)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図51]図51は、実施例26の触媒(26)の粉末X線回折スペクトルである。

[図52]図52は、実施例26の燃料電池用電極(26)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図53]図53は、実施例27の触媒(27)の粉末X線回折スペクトルである。

[図54]図54は、実施例27の燃料電池用電極(27)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図55]図55は、実施例28の触媒(28)の粉末X線回折スペクトルである。

[図56]図56は、実施例28の燃料電池用電極(28)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図57]図57は、実施例29の触媒(29)の粉末X線回折スペクトルである。

[図58]図58は、実施例29の燃料電池用電極(29)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図59]図59は、実施例30の触媒(30)の粉末X線回折スペクトルである。

[図60]図60は、実施例30の燃料電池用電極(30)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図61]図61は、実施例31の触媒(31)の粉末X線回折スペクトルである。

[図62]図62は、実施例31の燃料電池用電極(31)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図63]図63は、実施例32の触媒(32)の粉末X線回折スペクトルである。

[図64]図64は、実施例32の燃料電池用電極(32)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図65]図65は、実施例33の触媒(33)の粉末X線回折スペクトルである。

[図66]図66は、実施例33の燃料電池用電極(33)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図67]図67は、実施例34の触媒(34)の粉末X線回折スペクトルである。

[図68]図68は、実施例34の燃料電池用電極(34)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図69]図69は、実施例35の触媒(35)の粉末X線回折スペクトルである。

[図70]図70は、実施例35の燃料電池用電極(35)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図71]図71は、実施例36の触媒(36)の粉末X線回折スペクトルである。

[図72]図72は、実施例36の燃料電池用電極(36)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図73]図73は、実施例37の触媒(37)の粉末X線回折スペクトルである。

[図74]図74は、実施例37の燃料電池用電極(37)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図75]図75は、実施例38の触媒(38)の粉末X線回折スペクトルである。

[図76]図76は、実施例38の燃料電池用電極(38)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図77]図77は、実施例39の触媒(39)の粉末X線回折スペクトルである。

[図78]図78は、実施例39の燃料電池用電極(39)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図79]図79は、実施例40の触媒(40)の粉末X線回折スペクトルである。

[図80]図80は、実施例40の燃料電池用電極(40)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図81]図81は、実施例41の触媒(41)の粉末X線回折スペクトルである。

[図82]図82は、実施例41の燃料電池用電極(41)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図83]図83は、実施例42の触媒(42)の粉末X線回折スペクトルである。

[図84]図84は、実施例42の燃料電池用電極(42)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図85]図85は、実施例43の触媒(43)の粉末X線回折スペクトルである。

[図86]図86は、実施例43の燃料電池用電極(43)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図87]図87は、実施例44の触媒(44)の粉末X線回折スペクトルである。

[図88]図88は、実施例44の燃料電池用電極(44)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図89]図89は、実施例45の触媒(45)の粉末X線回折スペクトルである。

[図90]図90は、実施例45の燃料電池用電極(45)の酸素還元電流密度-電位曲線である。

[図91]図91は、実施例46の触媒(46)の粉末X線回折スペクトルである。

[図92]図92は、実施例46の燃料電池用電極(46)の酸素還元電流密度－電位曲線である。

[図93]図93は、比較例1の燃料電池用電極(c1)の酸素還元電流密度－電位曲線である。

[図94]図94は、比較例2の燃料電池用電極(c2)の酸素還元電流密度－電位曲線である。

[図95]図95は、比較例3の燃料電池用電極(c3)の酸素還元電流密度－電位曲線である。

[図96]図96は、比較例4の燃料電池用電極(c4)の酸素還元電流密度－電位曲線である。

[図97]図97は、比較例5の燃料電池用電極(c5)の酸素還元電流密度－電位曲線である。

### 発明を実施するための形態

[0041]

#### 〔燃料電池用電極触媒の製造方法〕

本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法は、

少なくとも金属化合物(1)と、窒素含有有機化合物(2)と、溶媒とを混合して溶液(本明細書において「触媒前駆体溶液」とも記す。)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

工程(2)で得られた固形分残渣を500～1100℃の温度で熱処理して電極触媒を得る工程(3)

を含み、

前記金属化合物(1)の一部または全部が、特定の金属元素M1を含有する金属化合物(M1)であり、

前記工程(1)で用いられる成分のうち溶媒以外の少なくとも1つの成分が酸素原子を有する(すなわち、後述する化合物(3)を用いる場合には、

化合物（１）、化合物（２）および化合物（３）の少なくとも１つが酸素原子を有し、化合物（３）を用いない場合には、化合物（１）および化合物（２）の少なくとも１つが酸素原子を有する）ことを特徴としている。なお本明細書において、特段の事情がない限り、原子およびイオンを、厳密に区別することなく「原子」と記載する。

[0042] （工程（１））

工程（１）では、少なくとも金属化合物（１）と、窒素含有有機化合物（２）と、溶媒と、任意に後述する化合物（３）を混合して触媒前駆体溶液を得る。

[0043] 前記混合の手順としては、たとえば、

手順（i）：１つの容器に溶媒を準備し、そこへ前記金属化合物（１）前記窒素含有有機化合物（２）および任意に前記化合物（３）を添加し、溶解させて、これらを混合する、

手順（ii）：前記金属化合物（１）の溶液、ならびに前記窒素含有有機化合物（２）および任意に前記化合物（３）の溶液を準備し、これらを混合する  
が挙げられる。

[0044] 各成分に対して溶解性の高い溶媒が異なる場合には、手順（ii）が好ましい。また、前記金属化合物（１）が、たとえば、後述する金属ハロゲン化物の場合には、手順（i）が好ましく、前記金属化合物（１）が、たとえば、後述する金属アルコキシドまたは金属錯体の場合には、手順（ii）が好ましい。

[0045] 前記金属化合物（１）として後述する遷移金属化合物（M12）を用いる場合の、前記手順（ii）における好ましい手順としては、

手順（ii'）：前記金属化合物（M1）（ただし、遷移金属化合物（M12）を除く。）の溶液、ならびに前記遷移金属化合物（M12）、前記窒素含有有機化合物（２）および任意に前記化合物（３）の溶液を準備し、これらを混合する

が挙げられる。

- [0046] 混合操作は、溶媒への各成分の溶解速度を高めるために、攪拌しながら行うことが好ましい。
- [0047] 複数の溶液を調製してからこれらを混合して触媒前駆体溶液を得る場合には、一方の溶液に対して他方の溶液を、ポンプ等を用いて一定の速度で供給することが好ましい。
- [0048] また、前記窒素含有有機化合物（2）の溶液または前記窒素含有有機化合物（2）および前記化合物（3）の溶液へ、前記金属化合物（1）の溶液を少量ずつ添加する（すなわち、全量を一度に添加しない。）ことも好ましい。後述する遷移金属化合物（M12）を用いる場合であれば、窒素含有有機化合物（2）および遷移金属化合物（M12）の溶液、または前記窒素含有有機化合物（2）、前記化合物（3）および遷移金属化合物（M12）の溶液へ、前記金属化合物（M1）（ただし、遷移金属化合物（M12）を除く。）の溶液を少量ずつ添加する（すなわち、全量を一度に添加しない。）ことも好ましい。
- [0049] 前記触媒前駆体溶液には金属化合物（1）と窒素含有有機化合物（2）との反応生成物が含まれると考えられる。溶媒へのこの反応生成物の溶解度は、金属化合物（1）、窒素含有有機化合物（2）および溶媒等の組み合わせによっても異なる。
- [0050] このため、たとえば金属化合物（1）が金属アルコキッドまたは金属錯体の場合には、前記触媒前駆体溶液は、溶媒の種類、窒素含有有機化合物（2）の種類にもよるが、好ましくは沈殿物や分散質を含まず、含むとしてもこれらは少量（たとえば溶液全量の10重量%以下、好ましくは5重量%以下、より好ましくは1重量%以下。）である。
- [0051] 一方、たとえば金属化合物（1）が金属ハロゲン化物の場合には、前記触媒前駆体溶液中には、溶媒の種類、窒素含有有機化合物（2）の種類にもよるが、金属化合物（1）と窒素含有有機化合物（2）との反応生成物と考えられる沈殿物が生じやすい。

[0052] 工程（１）では、オートクレーブ等の加圧可能な容器に前記金属化合物（１）、前記窒素含有有機化合物（２）、溶媒、任意に前記化合物（３）を入れ、常圧以上の圧力をかけながら、混合を行ってもよい。

[0053] 前記金属化合物（１）と前記窒素含有有機化合物（２）と溶媒と任意に前記化合物（３）を混合する際の温度は、たとえば、０～６０℃である。前記金属化合物（１）および前記窒素含有有機化合物（２）から錯体が形成されると推測されるところ、この温度が過度に高いと、溶媒が水を含む場合に錯体が加水分解され水酸化物の沈殿を生じ、優れた触媒が得られないと考えられ、この温度が過度に低いと、錯体が形成される前に前記金属化合物（１）が析出してしまい、優れた触媒が得られないと考えられる。

[0054] <金属化合物（１）>

前記金属化合物（１）の一部または全部は、以下の金属元素M１を含有する金属化合物（M１）である。金属元素M１は、具体的にはアルミニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ストロンチウム、イットリウム、スズ、タングステンおよびセリウムから選ばれる金属元素である。金属元素M１の中でも、アルミニウム、クロム、鉄、コバルト、銅、イットリウム、スズおよびセリウムが好ましく、銅が特に好ましい。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。

[0055] 前記金属化合物（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、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属有機酸塩、金属酸ハロゲン化物（金属ハロゲン化物の中途加水分解物）、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、金属ハロゲン酸塩および金属次亜ハロゲン酸塩、金属錯体が挙げられる。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。

[0056] 前記金属アルコキシドとしては、前記金属のメトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、エトキシド、ブトキシド、およびイソブトキシドが好ましく、前記金属のイソプロポキシド、エトキシドおよびブトキシドがさらに好ましい。前記金属アルコキシドは、１種のアルコキシ基を有していてもよ

く、2種以上のアルコキシ基を有していてもよい。

[0057] 酸素原子を有する金属化合物(1)としては、金属アルコキシド、アセチルアセトン錯体、金属酸塩化物、金属硫酸塩および金属硝酸塩が好ましく、コストの面から、金属アルコキシド、アセチルアセトン錯体がより好ましく、前記溶媒への溶解性の観点から、金属アルコキシド、アセチルアセトン錯体がさらに好ましい。

[0058] 前記金属ハロゲン化物としては、金属塩化物、金属臭化物および金属ヨウ化物が好ましく、前記金属酸ハロゲン化物としては、金属酸塩化物、金属酸臭化物、金属酸ヨウ化物が好ましい。

[0059] 金属過ハロゲン酸塩としては金属過塩素酸塩が好ましく、金属次亜ハロゲン酸塩としては金属次亜塩素酸塩が好ましい。

[0060] 前記金属化合物(M1)の具体例としては、

クロム(III)メトキシド、クロム(III)エトキシド、クロム(III)プロポキシド、クロム(III)イソプロポキシド、クロム(III)ブトキシド、クロム(III)イソブトキシド、クロム(III)ペントキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)イソプロポキシドアセチルアセトナート( $\text{Cr}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{Pr})$ 、acacはアセチルアセトナートイオンを、iPrはイソプロピル基を表す。以下も同様である。)、トリスジエチルアミノクロム、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン)クロム、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、トリ-1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシクロム(III)、三塩化クロム、二塩化クロム、オキシ塩化クロム、三臭化クロム、二臭化クロム、オキシ臭化クロム、三ヨウ化クロム、二ヨウ化クロム、オキシヨウ化クロム等のクロム化合物；

マンガン(III)メトキシド、マンガン(III)エトキシド、マンガン(III)プロポキシド、マンガン(III)イソプロポキシド、マンガン(III)ブトキシド、マンガン(III)イソブトキシド、マンガン(III)ペントキシド、マンガン(III)アセチルアセトナート、マンガン(III)イソプロポキシドアセチルアセトナート( $\text{Mn}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{Pr})$ )、トリスジエ

チルアミノマンガン、トリス (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン) マンガン、マンガン (III) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、トリ-1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシマンガン (III)、三塩化マンガン、二塩化マンガン、オキシ塩化マンガン、三臭化マンガン、二臭化マンガン、オキシ臭化マンガン、三ヨウ化マンガン、二ヨウ化マンガン、オキシヨウ化マンガン等のマンガン化合物；

鉄 (III) メトキシド、鉄 (III) エトキシド、鉄 (III) プロポキシド、鉄 (III) イソプロポキシド、鉄 (III) ブトキシド、鉄 (III) イソブトキシド、鉄 (III) ペントキシド、鉄 (III) アセチルアセトナート、鉄 (III) イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{Fe}(\text{acac})(\text{O-iPr})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{O-iPr})$ )、トリスジエチルアミノ鉄、トリス (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン) 鉄、鉄 (III) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、トリ-1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシ鉄 (III)、三塩化鉄、二塩化鉄、オキシ塩化鉄、三臭化鉄、二臭化鉄、オキシ臭化鉄、三ヨウ化鉄、二ヨウ化鉄、オキシヨウ化鉄等の鉄化合物；

コバルト (II) メトキシド、コバルト (II) エトキシド、コバルト (II) プロポキシド、コバルト (II) イソプロポキシド、コバルト (II) ブトキシド、コバルト (II) イソブトキシド、コバルト (II) ペントキシド、コバルト (II) アセチルアセトナート、コバルト (III) アセチルアセトナート、コバルト (II) イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{Co}(\text{acac})(\text{O-iPr})$ )、コバルト (III) イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{Co}(\text{acac})(\text{O-iPr})_2$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{O-iPr})$ )、ビスジエチルアミノコバルト、トリス (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン) コバルト、コバルト (II) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、トリ-1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシコバルト (II)、三塩化コバルト、二塩化コバルト、オキシ塩化コバルト、三臭化コバルト、二臭化コバルト、オキシ臭化コバルト、三ヨウ化コバルト、二ヨウ化コバルト、オキシヨウ化コバルト等のコバルト化合物；

ニッケル (II) メトキシド、ニッケル (II) エトキシド、ニッケル (II)

プロポキシド、ニッケル (II) イソプロポキシド、ニッケル (II) ブトキシド、ニッケル (II) イソブトキシド、ニッケル (II) ペントキシド、ニッケル (II) アセチルアセトナート、ニッケル (II) イソプロポキシドアセチルアセトナート (Ni(acac)(0-iPr))、ビスジエチルアミノニッケル、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン) ニッケル、ニッケル (II) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、ビス-1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシニッケル (II)、二塩化ニッケル、オキシ塩化ニッケル、二臭化ニッケル、オキシ臭化ニッケル、ニヨウ化ニッケル、オキシヨウ化ニッケル等のニッケル化合物；

銅 (II) メトキシド、銅 (II) エトキシド、銅 (II) プロポキシド、銅 (I) イソプロポキシド、銅 (II) ブトキシド、銅 (II) イソブトキシド、銅 (II) ペントキシド、銅 (II) アセチルアセトナート、ビスジエチルアミノ銅、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン) 銅、銅 (II) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、ビス-1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシ銅 (II)、二塩化銅、オキシ塩化銅、二臭化銅、オキシ臭化銅、ニヨウ化銅、オキシヨウ化銅等の銅化合物；

イットリウム (III) メトキシド、イットリウム (III) エトキシド、イットリウム (III) プロポキシド、イットリウム (III) イソプロポキシド、イットリウム (III) ブトキシド、イットリウム (III) イソブトキシド、イットリウム (III) ペントキシド、イットリウム (III) アセチルアセトナート、イットリウム (III) イソプロポキシドアセチルアセトナート (Y(acac)(0-iPr)<sub>2</sub>、Y(acac)<sub>2</sub>(0-iPr))、トリスジエチルアミノイットリウム、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン) イットリウム、イットリウム (II I) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、トリス-1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシイットリウム (III)、三塩化イットリウム、オキシ塩化イットリウム、三臭化イットリウム、オキシ臭化イットリウム、三ヨウ化イットリウム、オキシヨウ化イットリウム等のイットリウム化合物；

タングステン (VI) メトキシド、タングステン (VI) エトキシド、タング

ステン (VI) プロポキシド、タングステン (VI) イソプロポキシド、タングステン (VI) ブトキシド、タングステン (VI) イソブトキシド、タングステン (VI) ペントキシド、タングステン (VI) アセチルアセトナート、タングステン (VI) タングステンジイソプロポキシドジアセチルアセトナート ( $W(acac)_3(0-iPr)_3$ )、ヘキサキスジエチルアミノタングステン (VI)、ヘキサキス (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン) タングステン (VI)、タングステン (VI) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、ヘキサキス-1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシタングステン (VI)、六塩化タングステン、四塩化タングステン、オキシ塩化タングステン、六臭化タングステン、四臭化タングステン、オキシ臭化タングステン、六ヨウ化タングステン、四ヨウ化タングステン、オキシヨウ化タングステン等のタングステン化合物；

セリウム (III) メトキシド、セリウム (III) エトキシド、セリウム (III) プロポキシド、セリウム (III) イソプロポキシド、セリウム (III) ブトキシド、セリウム (III) イソブトキシド、セリウム (III) ペントキシド、セリウム (III) アセチルアセトナート、セリウムイソプロポキシドアセチルアセトナート ( $Ce(acac)(0-iPr)_2$ ,  $Ce(acac)_2(0-iPr)$ )、トリスジエチルアミノセリウム、トリス (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン) セリウム、セリウム (III) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、トリス-1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシセリウム (III)、三塩化セリウム、オキシ塩化セリウム、三臭化セリウム、オキシ臭化セリウム、三ヨウ化セリウム、オキシヨウ化セリウム等のセリウム化合物；

アルミニウムメトキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウムプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウムイソブトキシド、アルミニウムペントキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、アルミニウムイソプロポキシドアセチルアセトナート ( $Al(acac)(0-iPr)_2$ ,  $Al(acac)_2(0-iPr)$ )、トリスジエチルアミノアルミニウム、トリス (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン) アルミニウム、アルミニウムヘキサフルオロアセチルアセトナート、トリス-1-メトキシ-2-メチル-2-

プロポキシアルミニウム、三塩化アルミニウム、オキシ塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、オキシ臭化アルミニウム、三ヨウ化アルミニウム、オキシヨウ化アルミニウム等のアルミニウム化合物；

ストロンチウムメトキシド、ストロンチウムエトキシド、ストロンチウムプロポキシド、ストロンチウムイソプロポキシド、ストロンチウムブトキシド、ストロンチウムイソブトキシド、ストロンチウムペントキシド、ストロンチウムアセチルアセトナート、ビスジエチルアミノストロンチウム、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン)ストロンチウム、ストロンチウムヘキサフルオロアセチルアセトナート、ビス-1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシストロンチウム、二塩化ストロンチウム、オキシ塩化ストロンチウム、二臭化ストロンチウム、オキシ臭化ストロンチウム、二ヨウ化ストロンチウム、オキシヨウ化ストロンチウム等のストロンチウム化合物；

スズ(IV)メトキシド、スズ(IV)エトキシド、スズ(IV)プロポキシド、スズ(IV)イソプロポキシド、スズ(IV)ブトキシド、スズ(IV)イソブトキシド、スズ(IV)ペントキシド、スズ(II)アセチルアセトナート、スズ(IV)ジイソプロポキシドジアセチルアセトナート( $\text{Sn}(\text{acac})_2(0\text{-iPr})_2$ )、テトラキスジエチルアミノスズ、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン)スズ、スズ(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、テトラ-1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシスズ(IV)、四塩化スズ、二塩化スズ、オキシ塩化スズ、四臭化スズ、二臭化スズ、オキシ臭化スズ、四ヨウ化スズ、二ヨウ化スズ、オキシヨウ化スズ等のスズ化合物；

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。

[0061] これらの化合物の中でも、得られる触媒が均一な粒径の微粒子となり、その活性が高いことから、

三塩化クロム、二塩化クロム、オキシ塩化クロム、クロム(III)エトキシド、クロム(III)イソプロポキシド、クロム(III)ブトキシド、クロム(III)イソブトキシド、クロム(III)ペントキシド、クロム(II)アセチルアセトナート、クロム(III)イソプロポキシドアセチルアセト

ナート ( $\text{Cr}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})_2$ 、

三塩化マンガン、二塩化マンガン、オキシ塩化マンガン、マンガン (III) エトキシド、マンガン (III) イソプロポキシド、マンガン (III) ブトキシド、マンガン (III) アセチルアセトナート、マンガン (III) イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{Mn}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{Pr})$ 、

三塩化鉄、二塩化鉄、オキシ塩化鉄、鉄 (III) エトキシド、鉄 (III) イソプロポキシド、鉄 (III) ブトキシド、鉄 (III) アセチルアセトナート、鉄 (III) イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{Fe}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{Pr})$  ) 、

三塩化コバルト、二塩化コバルト、オキシ塩化コバルト、コバルト (II) エトキシド、コバルト (II) イソプロポキシド、コバルト (II) ブトキシド、コバルト (III) アセチルアセトナート、コバルト (II) イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{Co}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})$  ) 、コバルト (III) イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{Co}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})_2$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{Pr})$  ) 、

二塩化ニッケル、オキシ塩化ニッケル、ニッケル (II) エトキシド、ニッケル (II) イソプロポキシド、ニッケル (II) ブトキシド、ニッケル (II) アセチルアセトナート、ニッケル (II) イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{Ni}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})$  ) 、

二塩化銅、オキシ塩化銅、銅 (II) エトキシド、銅 (II) イソプロポキシド、銅 (II) ブトキシド、銅 (II) アセチルアセトナート、

三塩化イットリウム、オキシ塩化イットリウム、イットリウム (III) エトキシド、イットリウム (III) イソプロポキシド、イットリウム (III) ブトキシド、イットリウム (III) アセチルアセトナート、イットリウム (III) イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{Y}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})_2$ 、 $\text{Y}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{Pr})$  ) 、

六塩化タングステン、四塩化タングステン、オキシ塩化タングステン、タングステン (VI) エトキシド、タングステン (VI) イソプロポキシド、タングステン (VI) ブトキシド、タングステン (VI) アセチルアセトナート、タ

ングステン (VI) タングステンジイソプロポキシジアセチルアセトナート  
( $W(acac)_3(O-iPr)_3$ )、

三塩化セリウム、オキシ塩化セリウム、セリウム (III) エトキシド、セリウム (III) イソプロポキシド、セリウム (III) ブトキシド、セリウム (III) アセチルアセトナート、セリウムイソプロポキシジアセチルアセトナート  
( $Ce(acac)(O-iPr)_2$ 、 $Ce(acac)_2(O-iPr)$ )、

三塩化アルミニウム、オキシ塩化アルミニウム、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、アルミニウムイソプロポキシジアセチルアセトナート  
( $Al(acac)(O-iPr)_2$ 、 $Al(acac)_2(O-iPr)$ )、

二塩化ストロンチウム、オキシ塩化ストロンチウム、ストロンチウムエトキシド、ストロンチウムイソプロポキシド、ストロンチウムブトキシド、ストロンチウムアセチルアセトナート、

四塩化スズ、二塩化スズ、オキシ塩化スズ、スズ (IV) メトキシド、スズ (IV) エトキシド、スズ (IV) イソプロポキシド、スズ (IV) ブトキシド、スズ (IV) アセチルアセトナート、スズ (IV) ジイソプロポキシジアセチルアセトナート ( $Sn(acac)_2(O-iPr)_2$ ) が好ましく、

三塩化クロム、二塩化クロム、クロム (III) エトキシド、クロム (III) アセチルアセトナート、

三塩化マンガン、二塩化マンガン、マンガン (III) エトキシド、マンガン (III) アセチルアセトナート、

三塩化鉄、二塩化鉄、鉄 (III) エトキシド、鉄 (III) イソプロポキシド、鉄 (III) ブトキシド、鉄 (III) アセチルアセトナート、

三塩化コバルト、二塩化コバルト、コバルト (II) エトキシド、コバルト (II) イソプロポキシド、コバルト (II) ブトキシド、コバルト (III) アセチルアセトナート、

二塩化ニッケル、ニッケル (II) エトキシド、ニッケル (II) イソプロポキシド、ニッケル (II) ブトキシド、ニッケル (II) アセチルアセトナート

、  
二塩化銅、オキシ塩化銅、銅 (II) エトキシド、銅 (II) イソプロポキシド、銅 (II) アセチルアセトナート、

三塩化イットリウム、イットリウム (III) エトキシド、イットリウム (III) イソプロポキシド、イットリウム (III) アセチルアセトナート、

六塩化タングステン、四塩化タングステン、タングステン (VI) エトキシド、タングステン (VI) イソプロポキシド、タングステン (VI) アセチルアセトナート、

三塩化セリウム、セリウム (III) エトキシド、セリウム (III) イソプロポキシド、セリウム (III) ブトキシド、セリウム (III) アセチルアセトナート、

三塩化アルミニウム、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、

二塩化ストロンチウム、ストロンチウムエトキシド、ストロンチウムイソプロポキシド、ストロンチウムブトキシド、ストロンチウムアセチルアセトナート、

四塩化スズ、二塩化スズ、スズ (IV) メトキシド、スズ (IV) エトキシド、スズ (IV) イソプロポキシド、スズ (IV) ブトキシド、スズ (IV) アセチルアセトナートがさらに好ましい。

[0062] また、金属元素M 1として2種以上の金属元素が併用される場合には、金属元素M 1のうち、金属原子のモル分率が最も高い金属元素（以下「金属元素M 1 1」ともいう。）ではない金属元素として、金属元素M 1 1とは異なる元素であって、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種である遷移金属元素M 1 2を含む遷移金属化合物（M 1 2）が用いられてもよい。遷移金属化合物（M 1 2）を用いると、得られる触媒の性能が向上する。

[0063] 前記遷移金属元素M 1 2としては、コストと得られる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、鉄がさらに好ましい。

[0064] 遷移金属化合物 (M 1 2) の具体例としては、

鉄 ( I I I ) エトキシド、鉄 ( I I I ) イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{Fe}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{Pr})$ )、鉄 ( I I I ) アセチルアセトナート、トリス ( 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン ) 鉄 ( I I I )、鉄 ( I I I ) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、塩化鉄 ( I I )、塩化鉄 ( I I I )、硫酸鉄 ( I I I )、硫化鉄 ( I I )、硫化鉄 ( I I I )、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 ( I I )、硝酸鉄 ( I I I )、シュウ酸鉄 ( I I )、シュウ酸鉄 ( I I I )、リン酸鉄 ( I I )、リン酸鉄 ( I I I ) フェロセン、水酸化鉄 ( I I )、水酸化鉄 ( I I I )、酸化鉄 ( I I )、酸化鉄 ( I I I )、四酸化三鉄、酢酸鉄 ( I I )、乳酸鉄 ( I I )、クエン酸鉄 ( I I I ) 等の鉄化合物；

ニッケル ( I I ) エトキシド、ニッケル ( I I ) イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{Ni}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})$ )、ニッケル ( I I ) アセチルアセトナート、塩化ニッケル ( I I )、硫酸ニッケル ( I I )、硫化ニッケル ( I I )、硝酸ニッケル ( I I )、シュウ酸ニッケル ( I I )、リン酸ニッケル ( I I )、ニッケルセン、水酸化ニッケル ( I I )、酸化ニッケル ( I I )、酢酸ニッケル ( I I )、乳酸ニッケル ( I I ) 等のニッケル化合物；

クロム ( I I I ) エトキシド、クロム ( I I I ) イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{Cr}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{Pr})$ )、クロム ( I I I ) アセチルアセトナート、塩化クロム ( I I )、塩化クロム ( I I I )、硫酸クロム ( I I I )、硫化クロム ( I I I )、硝酸クロム ( I I I )、シュウ酸クロム ( I I I )、リン酸クロム ( I I I )、水酸化クロム ( I I I )、酸化クロム ( I I )、酸化クロム ( I I I )、酸化クロム ( I V )、酸化クロム ( V I )、酢酸クロム ( I I )、酢酸クロム ( I I I )、乳酸クロム ( I I I ) 等のクロム化合物；

コバルト ( I I I ) エトキシド、コバルト ( I I I ) イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{Co}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})_2$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{Pr})$ )、コバルト ( I

（１１）アセチルアセトナート、塩化コバルト（１１）、塩化コバルト（１１）、硫酸コバルト（１１）、硫化コバルト（１１）、硝酸コバルト（１１）、硝酸コバルト（１１）、シュウ酸コバルト（１１）、リン酸コバルト（１１）、コバルトセン、水酸化コバルト（１１）、酸化コバルト（１１）、酸化コバルト（１１）、四酸化三コバルト、酢酸コバルト（１１）、乳酸コバルト（１１）等のコバルト化合物；

マンガン（１１）エトキシド、マンガン（１１）イソプロポキシドアセチルアセトナート（ $\text{Mn}(\text{acac})(\text{O}-i\text{Pr})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{Pr})$ ）、マンガン（１１）アセチルアセトナート、トリス（２，２，６，６-テトラメチル-３，５-ヘプタンジオン）マンガン（１１）、マンガン（１１）ヘキサフルオロアセチルアセトン、塩化マンガン（１１）、硫酸マンガン（１１）、硫化マンガン（１１）、硝酸マンガン（１１）、シュウ酸マンガン（１１）、水酸化マンガン（１１）、酸化マンガン（１１）、酸化マンガン（１１）、酢酸マンガン（１１）、乳酸マンガン（１１）、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。

[0065] これらの化合物の中でも、

鉄（１１）エトキシド、鉄（１１）イソプロポキシドアセチルアセトナート、鉄（１１）アセチルアセトナート、塩化鉄（１１）、塩化鉄（１１）、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、酢酸鉄（１１）、乳酸鉄（１１）、硝酸鉄（１１）、

ニッケル（１１）エトキシド、ニッケル（１１）イソプロポキシドアセチルアセトナート、ニッケル（１１）アセチルアセトナート、塩化ニッケル（１１）、塩化ニッケル（１１）、酢酸ニッケル（１１）、乳酸ニッケル（１１）、硝酸ニッケル（１１）、

クロム（１１）エトキシド、クロム（１１）イソプロポキシドアセチ

ルアセトナート、クロム ( I I I ) アセチルアセトナート、塩化クロム ( I I ) 、塩化クロム ( I I I ) 、酢酸クロム ( I I ) 、酢酸クロム ( I I I ) 、乳酸クロム ( I I I ) 、硝酸クロム ( I I I ) 、

コバルト ( I I I ) エトキシド、コバルト ( I I I ) イソプロポキシドアセチルアセトナート、コバルト ( I I I ) アセチルアセトナート、塩化コバルト ( I I ) 、塩化コバルト ( I I I ) 、酢酸コバルト ( I I ) 、乳酸コバルト ( I I ) 、硝酸コバルト ( I I ) 、

マンガン ( I I I ) エトキシド、マンガン ( I I I ) イソプロポキシドアセチルアセトナート、マンガン ( I I I ) アセチルアセトナート、塩化マンガン ( I I ) 、酢酸マンガン ( I I ) 、乳酸マンガン ( I I ) 、硝酸マンガン ( I I ) が好ましく、

塩化鉄 ( I I ) 、塩化鉄 ( I I I ) 、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、酢酸鉄 ( I I ) 、乳酸鉄 ( I I ) 、塩化クロム ( I I ) 、塩化クロム ( I I I ) 、酢酸クロム ( I I ) 、酢酸クロム ( I I I ) 、乳酸クロム ( I I I ) がさらに好ましい。

[0066] 工程 1 で用いられる前記遷移金属化合物 ( M 1 2 ) の割合を、金属元素 M 1 の原子数に占める遷移金属元素 M 1 2 の原子数の割合  $\alpha$  に換算すると、 $\alpha$  の範囲は、好ましくは  $0.01 \leq \alpha \leq 0.45$  、さらに好ましくは  $0.02 \leq \alpha \leq 0.4$  、特に好ましくは  $0.05 \leq \alpha \leq 0.3$  である。

[0067] また、前記金属化合物 ( 1 ) として、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少なくとも 1 種の遷移金属元素 M 2 を含む遷移金属化合物 ( M 2 ) が併用されてもよい。

[0068] 遷移金属元素 M 2 としては、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、バナジウムおよびタンタルが挙げられ、コストおよび得られる触媒の性能の観点から、チタン、ジルコニウム、ニオブ、バナジウムおよびタンタルが好ましく、チタンおよびジルコニウムがさらに好ましい。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。

[0069] 前記遷移金属化合物 (M2) 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、チタンジイソプロポキシドジアセチルアセトナート ( $\text{Ti}(\text{acac})_2(0\text{-iPr})_2$ )、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；

ニオブペンタメトキシド、ニオブペンタエトキシド、ニオブペンタイソプロポキシド、ニオブペンタブトキシド、ニオブペンタペントキシド、ニオブトリアセチルアセトナート、ニオブペンタアセチルアセトナート、ニオブジイソプロポキシドトリアセチルアセトナート ( $\text{Nb}(\text{acac})_3(0\text{-iPr})_2$ )、トリス (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン) ニオブ、ニオブ (III) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、五塩化ニオブ、オキシ塩化ニオブ、五臭化ニオブ、オキシ臭化ニオブ、五ヨウ化ニオブ、オキシヨウ化ニオブ等のニオブ化合物；

ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトライソブトキシド、ジルコニウムテトラペントキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムジイソプロポキシドジアセチルアセトナート ( $\text{Zr}(\text{acac})_2(0\text{-iPr})_2$ )、テトラキスジエチルアミノジルコニウム、テトラキス (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン) ジルコニウム、ジルコニウム (IV) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、テトラ-1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシジルコニウム (IV)、四塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四臭化ジルコニウム、オキシ臭化ジルコニウム、四ヨウ化ジルコニウム、オキシヨウ化ジルコニウム等のジルコニウム化合物；

タンタルペンタメトキシド、タンタルペンタエトキシド、タンタルペンタ  
イソプロポキシド、タンタルペンタブトキシド、タンタルペンタペントキシ  
ド、タンタルテトラエトキシアセチルアセトナート、タンタルジイソプロポ  
キシドジアセチルアセトナート ( $\text{Ta}(\text{acac})_2(\text{O-iPr})_2$ )、ペンタキスジエチル  
アミノタンタル、五塩化タンタル、オキシ塩化タンタル、五臭化タンタル、  
オキシ臭化タンタル、五ヨウ化タンタル、オキシヨウ化タンタル等のタンタ  
ル化合物；

ハフニウムテトラメトキシド、ハフニウムテトラエトキシド、ハフニウム  
テトラプロポキシド、ハフニウムテトライソプロポキシド、ハフニウムテ  
トラブトキシド、ハフニウムテトライソブトキシド、ハフニウムテトラペント  
キシド、ハフニウムテトラアセチルアセトナート、テトラキスジエチルアミ  
ノハフニウム、テトラ-1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシハフニウム (IV)  
、ハフニウム (IV) アセチルアセトナート、テトラキス (2,2,6,6-テトラメ  
チル-3,5-ヘプタンジオン) ハフニウム、ハフニウム (IV) ヘキサフルオロア  
セチルアセトン、四塩化ハフニウム、オキシ塩化ハフニウム、臭化ハフニウ  
ム、オキシ臭化ハフニウム、ヨウ化ハフニウム、オキシヨウ化ハフニウム等  
のハフニウム化合物；

バナジウム (V) トリメトキシドオキシド、バナジウム (V) エトキシド  
、バナジウム (V) トリエトキシドオキシド、バナジウム (V) トリー-*i*-  
プロポキシドオキシド、バナジウム (V) トリー-*n*-ブトキシドオキシド、  
バナジウム (V) トリー-*t*-ブトキシドオキシド、バナジウム (V) イソプ  
ロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{V}(\text{acac})(\text{O-iPr})_4$ 、 $\text{V}(\text{acac})_2(\text{O-iPr})_3$ 、 $\text{V}(\text{acac})_3(\text{O-iPr})_2$ 、 $\text{V}(\text{acac})_4(\text{O-iPr})$ )、バナジウム (III) アセチルアセトナ  
ート、バナジウム (III) アセチルアセトン、トリス (2,2,6,6-テトラメチ  
ル-3,5-ヘプタンジオン) バナジウム (III)、バナジウム (III) ヘキ  
サフルオロアセチルアセトン、塩化バナジウム (III)、塩化バナジウム (I  
III)、塩化バナジウム (IV)、オキシ三塩化バナジウム (V)、臭化  
バナジウム (III)、オキシ臭化バナジウム (V)、ヨウ化バナジウム (

(I I I)、オキシヨウ化バナジウム(V)等のバナジウム化合物；  
 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。

[0070] これらの化合物の中でも、得られる触媒が均一な粒径の微粒子となり、その活性が高いことから、

チタンテトラエトキシド、四塩化チタン、オキシ塩化チタン、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンジイソプロポキシドジアセチルアセトナート ( $\text{Ti}(\text{acac})_2(0\text{-iPr})_2$ )、

ニオブペンタエトキシド、五塩化ニオブ、オキシ塩化ニオブ、ニオブペンタイソプロポキシド、ニオブペンタアセチルアセトナート、ニオブトリアセチルアセトナート、ニオブジイソプロポキシドトリアセチルアセトナート ( $\text{Nb}(\text{acac})_3(0\text{-iPr})_2$ )、

ジルコニウムテトラエトキシド、四塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムジイソプロポキシドジアセチルアセトナート ( $\text{Zr}(\text{acac})_2(0\text{-iPr})_2$ )、

タンタルペンタメトキシド、タンタルペンタエトキシド、五塩化タンタル、オキシ塩化タンタル、タンタルペンタイソプロポキシド、タンタルテトラエトキシアセチルアセトナート ( $\text{Ta}(\text{acac})(0\text{-C}_2\text{H}_5)_4$ )、タンタルジイソプロポキシドトリアセチルアセトナート ( $\text{Ta}(\text{acac})_3(0\text{-iPr})_2$ )、

バナジウム(V)トリメトキシドオキシド、バナジウム(V)エトキシド、バナジウム(V)トリエトキシドオキシド、バナジウム(V)トリ-*i*-プロポキシドオキシド、バナジウム(V)トリ-*n*-ブトキシドオキシド、バナジウム(V)トリ-*t*-ブトキシドオキシド、バナジウム(V)イソプロポキシドアセチルアセトナート ( $\text{V}(\text{acac})(0\text{-iPr})_4$ 、 $\text{V}(\text{acac})_2(0\text{-iPr})_3$ 、 $\text{V}(\text{acac})_3(0\text{-iPr})_2$ 、 $\text{V}(\text{acac})_4(0\text{-iPr})$ )、バナジウム(I I I)アセチルアセトナート、バナジウム(I I I)アセチルアセトン、塩化バナジウム(I I I)、塩化バナジウム(I V)が好ましく、

五塩化チタン、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラアセチルアセトナート、ニオブペンタエトキシド、ニオブペンタイソプロポキシド、四塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ジルコニウムテトライソプロポキシド、タンタルペンタイソプロポキシド、バナジウム(V)トリイソプロポキシドオキシド、バナジウム(III)アセチルアセトン、塩化バナジウム(III)がさらに好ましい。

[0071] 工程1で用いられる前記金属化合物(M1)と前記遷移金属化合物(M2)との割合を、金属元素M1の原子と遷移金属元素M2の原子とのモル比(M1:M2)に換算して、 $M1:M2=1:\beta$ と表わすと(2種以上の金属元素M1が併用される場合には、前記金属元素(M11)の化合物と前記遷移金属化合物(M2)との割合を、金属元素M11の原子と遷移金属元素M2の原子とのモル比(M11:M2)に換算して、 $M11:M2=1:\beta$ と表わすと)、 $\beta$ の範囲は、たとえば $0\leq\beta\leq 1$ 、 $0\leq\beta\leq 0.5$ 、または $0\leq\beta\leq 0.3$ であってもよい。

[0072] <窒素含有有機化合物(2)>

前記窒素含有有機化合物(2)としては、前記金属化合物(1)中の金属原子に配位可能な配位子となり得る化合物(好ましくは、単核の錯体を形成し得る化合物)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。

[0073] 前記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。

[0074] 前記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、ピロリジン環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、プリン環等の環(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。

- [0075] 前記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、前記金属化合物（１）に由来する金属原子により強く配位できると考えられる。
- [0076] 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、得られる触媒の活性が特に高くなることから、特に好ましい。
- [0077] 前記窒素含有有機化合物（２）（ただし、酸素原子を含まない。）の具体例としては、メラミン、エチレンジアミン、トリアゾール、アセトニトリル、アクリロニトリル、エチレンイミン、アニリン、ピロールおよびポリエチレンイミンならびにこれらの塩などが挙げられ、これらの中でも、得られる触媒の活性が高いことからエチレンジアミンおよびエチレンジアミン・二塩酸塩が好ましい。
- [0078] 前記窒素含有有機化合物（２）は、好ましくは、さらに水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、酸ハライド基、スルホ基、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。前記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、前記金属化合物（１）に由来する金属原子により強く配位できると考えられる。
- [0079] 前記含酸素分子団の中では、カルボキシル基およびアルデヒド基が、得られる触媒の活性が特に高くなることから、特に好ましい。
- [0080] 分子中に酸素原子を含む前記窒素含有有機化合物（２）としては、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が好ましい。このような化合物は、工程（１）を経て、前記金属化合物（１）に由来する金属原子に特に強く配位できると考えられる。
- [0081] 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。

[0082] 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、得られる触媒の活性が高いことから、アラニン、グリシン、リシン、メチオニン、チロシンがより好ましく、得られる触媒が極めて高い活性を示すことから、アラニン、グリシンおよびリシンが特に好ましい。

[0083] 分子中に酸素原子を含む前記窒素含有有機化合物（２）の具体例としては、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く、２-ピラジンカルボン酸、および２-ピリジンカルボン酸がより好ましい。

[0084] 工程（１）で用いられる前記金属化合物（１）の金属元素の総原子数  $A$  に対する、工程（１）で用いられる前記窒素含有有機化合物（２）の炭素の総原子数  $B$  の比（ $B/A$ ）は、工程（３）での熱処理時に二酸化炭素、一酸化炭素等の炭素化合物として脱離する成分を少なくすることが可能であり、すなわち触媒製造時に排気ガスを少量とすることができることから、好ましくは 200 以下、より好ましくは 150 以下、さらに好ましくは 80 以下、特に好ましくは 30 以下であり、良好な活性の触媒を得るという観点から、好

ましくは1以上、より好ましくは2以上、さらに好ましくは3以上、特に好ましくは5以上である。

[0085] 工程(1)で用いられる前記金属化合物(1)の金属元素の総原子数Aに対する、工程(1)で用いられる前記窒素含有有機化合物(2)の窒素の総原子数Cの比(C/A)は、良好な活性の触媒を得るという観点から、好ましくは2.8以下、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.2以下、特に好ましくは8.5以下であり、良好な活性の触媒を得るという観点から、好ましくは1以上、より好ましくは2.5以上、さらに好ましくは3以上、特に好ましくは3.5以上である。

[0086] <化合物(3)>

本発明の製造方法においては、工程(1)において、さらに以下の化合物(3)も混合することによって、さらに高い触媒活性を有する電極触媒が製造することができる。

[0087] ホウ素、リンおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素Aならびにフッ素を含有する化合物(3)の具体例としては、フッ素を含有するホウ酸誘導体、フッ素を含有するリン酸誘導体、フッ素を含有するスルホン酸誘導体が挙げられる。

[0088] 前記フッ素を含有するホウ酸誘導体としては、たとえば、

テトラフルオロホウ酸四級アンモニウム塩(たとえば、テトラフルオロホウ酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラプロピルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸エチルトリメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸ジエチルジメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸メチルトリプロピルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸エチルトリプロピルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリメチルプロピルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸エチルジメチルプロピルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸ジエチル

メチルプロピルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリエチルプロピルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸ジメチルジプロピルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸エチルメチルジプロピルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸ジエチルジプロピルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリメチルブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸エチルジメチルブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸ジエチルメチルブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリエチルブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリプロピルブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸ジメチルジブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸エチルメチルジブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸ジエチルジブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸ヘキシルトリメチルアンモニウム（前記プロピルは *n*-プロピル、*i*-プロピルを含み、前記ブチルは *n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチルを含む。））、

テトラフルオロホウ酸四級ピリジニウム塩（たとえば、テトラフルオロホウ酸ピリジニウム、テトラフルオロホウ酸 1-メチルピリジニウム、テトラフルオロホウ酸 2-ブロモ-1-エチルピリジニウム、テトラフルオロホウ酸 1-ブチルピリジニウム）、

テトラフルオロホウ酸四級イミダゾリウム塩（たとえば、テトラフルオロホウ酸 1, 3-ジメチルイミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸 1, 3-ジエチルイミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸 1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸 1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム）、

アルキル基の水素原子の全部または一部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルホウ酸（たとえば、ノナコサデカフルオロテトラデシルホウ酸、ヘプタコサデカフルオロトリデシルホウ酸、ペンタコサデカフルオロドデシルホウ酸、トリコサデカフルオロウンデシルホウ酸、ヘンイコサデカフルオロデシルホウ酸、ノナデカフルオロノニルホウ酸、ヘプタデカフルオロオク

チルホウ酸、ペンタデカフルオロヘプチルホウ酸、トリデカフルオロヘキシ  
ルホウ酸、ウンデカフルオロペンチルホウ酸、ノナフルオロブチルホウ酸、  
ヘプタフルオロプロピルホウ酸、ペンタフルオロエチルホウ酸、トリフルオ  
ロメチルホウ酸および2,2,2-トリフルオロエチルホウ酸)

前記フルオロアルキルホウ酸のモノエステルおよびジエステル（たとえば  
、メチルエステル、エチルエステル）、および

前記フルオロアルキルホウ酸の塩（たとえば、ナトリウム塩、カリウム塩  
、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、トリ  
メチルアンモニウム塩、およびトリエチルアンモニウム塩）、  
が挙げられる。

[0089] 前記フッ素を含有するホウ酸誘導体として、好ましくは、テトラフルオロ  
ホウ酸アンモニウム、テトラフルオロホウ酸メチルアンモニウム、テトラフ  
ルオロホウ酸ジメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリメチルアン  
モニウム、テトラフルオロホウ酸エチルアンモニウム、テトラフルオロホウ  
酸ジエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリエチルアンモニウム、  
テトラフルオロホウ酸ブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸ジブチル  
アンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリブチルアンモニウム、テトラフル  
オロホウ酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラ  
メチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム、テ  
トラフルオロホウ酸テトラプロピルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テ  
トラブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸-1-ブチル-3-メチルイ  
ミダゾリウムが好ましく、テトラフルオロホウ酸アンモニウム、テトラフル  
オロホウ酸ブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモ  
ニウム、テトラフルオロホウ酸-1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムが  
挙げられる。

[0090] 前記フッ素を含有するリン酸誘導体としては、

ヘキサフルオロリン酸塩、たとえば、ヘキサフルオロリン酸四級アンモニ  
ウム塩（たとえば、ヘキサフルオロリン酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム

、ヘキサフルオロリン酸テトラメチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラエチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラプロピルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸エチルトリメチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸ジエチルジメチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸トリエチルメチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸メチルトリプロピルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸エチルトリプロピルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸トリメチルプロピルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸エチルジメチルプロピルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸ジエチルメチルプロピルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸トリエチルプロピルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸ジメチルジプロピルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸エチルメチルジプロピルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸ジエチルジプロピルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸トリメチルブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸エチルジメチルブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸ジエチルメチルブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸トリエチルブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸トリプロピルブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸ジメチルジブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸エチルメチルジブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸ジエチルジブチルアンモニウム、テトラフルオロリン酸ヘキシルトリメチルアンモニウム（前記プロピルはn-プロピル、i-プロピル、前記ブチルはn-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチルを含む。）

ヘキサフルオロリン酸四級ピリジニウム塩（たとえば、ヘキサフルオロリン酸ピリジニウム、ヘキサフルオロリン酸1-メチルピリジニウム、ヘキサフルオロリン酸2-ブromo-1-エチルピリジニウム）

テトラフルオロリン酸四級イミダゾリウム塩（たとえば、テトラフルオロリン酸1,3-ジメチルイミダゾリウム、テトラフルオロリン酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、テトラフルオロリン酸1,3-ジエチルイミダゾリウム、テトラフルオロリン酸1,2-ジメチル-3-エチルイミダゾ

リウム、テトラフルオロリン酸 1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウム、テトラフルオロリン酸 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム)、

ヘキサフルオロリン酸、

前記ヘキサフルオロリン酸の塩 (たとえば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム (たとえば、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、およびトリエチルアンモニウム) 塩)

一般式:  $(RO)_n P=O$  で表わされるフルオロアルキルリン酸エステル (式中、 $n$  は 1~3 であり、 $R$  はアルキル基の水素原子の全部または一部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキル基 (たとえば、ノナコサデカフルオロテトラデシル基、ノナコサデカフルオロテトラデシル基、ヘプタコサデカフルオロトリデシル基、ペンタコサデカフルオロドデシル基、トリコサデカフルオロウンデシル基、ヘンイコサデカフルオロデシル基、ノナデカフルオロノニル基、ヘプタデカフルオロオクチル基、ペンタデカフルオロヘプチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ウンデカフルオロペンチル基、ノナフルオロブチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ペンタフルオロエチル基、トリフルオロメチル基および 2,2,2-トリフルオロエチル基) である。)、

一般式:  $(RN)_3 P=O$ 、 $(RN)_2 P=O(OH)$ 、または  $(RN) P=O(OH)_2$  (式中、 $R$  は前記フルオロアルキル基を表す。) で表されるフルオロアルキルリン酸アミド、

一般式  $(RO)_3 P$ 、 $(RO)_2(OH) P$ 、または  $(RO)(OH)_2 P$  (式中、前記フルオロアルキル基を表す。) で表わされるフルオロアルキル亜リン酸、

一般式  $(RN)_3 P$ 、 $(RN)_2 P(OH)$ 、 $(RN) P(OH)_2$  (式中、 $R$  は前記フルオロアルキル基を表す。) で表わされるフルオロアルキル亜リン酸アミド、

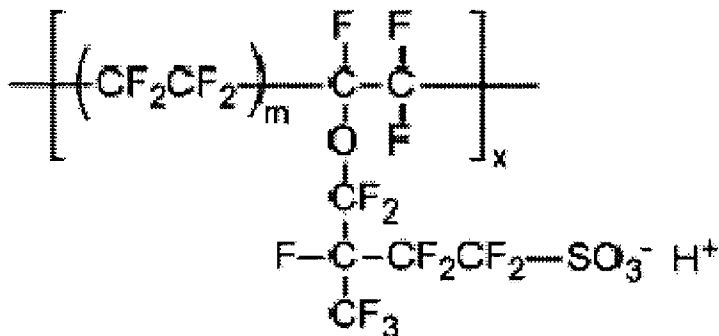
一般式:  $RPO(OH)_2$  (式中、 $R$  は前記フルオロアルキル基を表す。) で表わされるフルオロアルキルホスホン酸。

が挙げられる。

[0091] 前記フッ素を含有するリン酸誘導体として好ましくは、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム、ヘキサフルオロリン酸メチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸ジメチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸トリメチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸エチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸ジエチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸トリエチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸ブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸ジブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸トリブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラ - n - ブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラメチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラエチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラプロピルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラブチルアンモニウムが好ましく、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラエチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸 - 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムが挙げられる。

[0092] 前記フッ素を含有するスルホン酸誘導体としては、  
 テトラフルオロエチレンとパーフルオロ [2 - (フルオロスルホニルエトキシ) プロピルビニルエーテル] との共重合体 (たとえば、ナフィオン (NAFION (登録商標)、下式で表わされる構造を有する共重合体))、

[0093] [化1]



[0094] アルキル基の水素原子の全部または一部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸 (炭素原子数は、たとえば 1 ~ 30 である。) (たとえば、ノナコサデカフルオロテトラデカンスルホン酸、ヘプタコサデカフル

オロトリデカンスルホン酸、ペンタコサデカフルオロドデカンスルホン酸、トリコサデカフルオロウンデカンスルホン酸、ヘンイコサデカフルオロデカンスルホン酸、ノナデカフルオロノナンスルホン酸、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸、ペンタデカフルオロヘプタンスルホン酸、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸および2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸)、

前記フルオロアルキルスルホン酸のエステル (たとえば、メチルエステル、エチルエステル、アリアルエステル (例えば、フェニルエステル))

前記フルオロアルキルスルホン酸の塩 (一般式:  $A [R SO_3]$ 、Rは前記フルオロアルキル基を表す。) (ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム (たとえば、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、およびトリエチルアンモニウム) 塩)、

前記フルオロアルキルスルホン酸のアミド (一般式:  $R - SO_2 - NR^1R^2$ 、Rは前記フルオロアルキル基を、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立に、水素原子の全部または一部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数1~10の炭化水素基 (たとえば、メチル基、エチル基、フェニル基) 表す。)、

前記フルオロアルキルスルホン酸の酸無水物 (一般式:  $(R - SO_2)_2O$ 、Rは前記フルオロアルキル基を表す。)、

前記フルオロアルキルスルホン酸のハロゲン化物 (一般式:  $(R - SO_2)X$ 、Rは前記フルオロアルキル基を表す。Xはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を表す。)

が挙げられる。

[0095] 前記フッ素を含有するスルホン酸誘導体としては、好ましくは、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ [2 - (フルオロスルホニルエトキシ) プロピルビニルエーテル] との共重合体 (たとえば、ナフィオン (NAFION

(登録商標) )、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸、ペンタデカフルオロヘプタンスルホン酸、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸アンモニウム、ペンタデカフルオロヘプタンスルホン酸アンモニウム、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸アンモニウム、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸アンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸アンモニウム、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸アンモニウム、ペンタフルオロエタンスルホン酸アンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸アンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリエチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリブチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、ノナフルオロ-1-ブタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸第一鉄、トリフルオロメタンスルホン酸無水物が挙げられ、

より好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸、ノナフルオロ-1-ブタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸アンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸第一鉄が挙げられ、

さらに、界面活性能がある骨格つまり、分子内に疎水性部位と親水性部位が存在すると反応系内の安定化がはかれるのでさらに好ましい。

[0096] 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。

[0097] 前記化合物(3)を用いる場合には、工程(1)で用いられる前記化合物(3)に含まれる元素Aの量(すなわち、工程(1)で用いられる前記化合物(3)に含まれる元素Aの総原子数)は、工程(1)で用いられる前記金

属化合物（１）中の金属原子１モルに対して、通常０．０１～３モル、好ましくは０．０１～２モル、さらに好ましくは０．０１～１モルである。

[0098] 元素Ａがホウ素のみの場合には、その量は、上記基準で通常０．０１～３モル、好ましくは０．０１～２モル、さらに好ましくは０．０１～１モルであり、元素Ａがリンのみの場合には、その量は、上記基準で通常０．０１～３モル、好ましくは０．０１～２モル、さらに好ましくは０．０１～１モルであり、元素Ａが硫黄のみの場合には、その量は、上記基準で通常０．０１～３モル、好ましくは０．０１～２モル、さらに好ましくは０．０１～１モルである。

[0099] また工程（１）で用いられる化合物（３）に含まれるフッ素の量（すなわち、工程（１）で用いられる前記化合物（３）に含まれるフッ素の総原子数）は、工程（１）で用いられる前記金属化合物（１）中の金属原子１モルに対して、通常０．０１～５モル、好ましくは０．０２～４モル、さらに好ましくは０．０３～３モルである。

[0100] 上記の化合物（３）の量は、前記工程（１）で用いられる化合物（３）以外の原料が元素Ａもフッ素も含まない場合の量であり、化合物（３）以外の原料が元素Ａまたはフッ素を含む場合には、工程（１）における化合物（３）の使用量を適宜減らすことが好ましい。

[0101] <溶媒>

前記溶媒としては、たとえば水、アルコール類および酸類が挙げられる。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。酸類としては、酢酸、硝酸（水溶液）、塩酸、リン酸水溶液およびクエン酸水溶液が好ましく、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。

[0102] 前記金属化合物（１）が金属ハロゲン化物の場合の溶媒としてはメタノールが好ましい。

[0103] 前記溶媒は、触媒前駆体溶液１００重量％中にたとえば５０～９５重量％

となるような量で用いてもよい。

[0104] <沈殿抑制剤>

前記金属化合物（１）が、ハロゲン原子を含む場合には、これらの化合物は一般的に水によって容易に加水分解され、水酸化物や、酸塩化物等の沈殿を生じやすい。よって、前記金属化合物（１）がハロゲン原子を含む場合には、強酸を溶液（触媒前駆体溶液）中に１重量％以上となる量で添加することが好ましい。たとえば酸が塩酸であれば、溶液（触媒前駆体溶液）中の塩化水素の濃度が５重量％以上、より好ましくは１０重量％以上となるように酸を添加すると、前記金属化合物（１）に由来する水酸化物、酸塩化物等の沈殿の発生を抑制しつつ、澄明な触媒前駆体溶液を得ることができる。

[0105] また、前記金属化合物（１）がハロゲン原子を含む場合には、前記溶媒としてアルコール類を単独で用い、かつ酸を添加することなく、触媒前駆体溶液を得てもよい。

[0106] 前記金属化合物（１）が金属錯体であって、かつ前記溶媒として水を単独でまたは水と他の化合物とを用いる場合にも、水酸化物または酸塩化物の沈殿の発生を抑制するための沈殿抑制剤を用いることが好ましい。この場合の沈殿抑制剤としては、ジケトン構造を有する化合物が好ましく、ジアセチル、アセチルアセトン、２，５－ヘキサジオンおよびジメドンがより好ましく、アセチルアセトンおよび２，５－ヘキサジオンがさらに好ましい。

[0107] これらの沈殿抑制剤は、金属化合物溶液（金属化合物（１）を含有し、前記窒素含有有機化合物（２）および前記化合物（３）を含有しない溶液）１００重量％中に好ましくは１～７０重量％、より好ましくは、２～５０重量％、さらに好ましくは１５～４０重量％となる量で添加される。

[0108] これらの沈殿抑制剤は、触媒前駆体溶液１００重量％中に好ましくは０．１～４０重量％、より好ましくは、０．５～２０重量％、さらに好ましくは２～１０重量％となる量で添加される。

[0109] 前記沈殿抑制剤は、工程（１）の中でのいずれの段階で添加されてもよい。

[0110] 工程（１）では、好ましくは、前記金属化合物（１）および前記沈殿抑制剤を含む溶液を調製して、次いでこの溶液と前記窒素含有有機化合物（２）および任意に前記化合物（３）とを混合して触媒前駆体溶液を得る。このように工程（１）を実施すると、前記沈殿の発生をより確実に抑制することができる。

[0111] （工程（２））

工程（２）では、工程（１）で得られた前記触媒前駆体溶液から溶媒を除去する。

[0112] 溶媒の除去は大気下で行ってもよく、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム）雰囲気下で行ってもよい。不活性ガスとしては、コストの観点から、窒素およびアルゴンが好ましく、窒素がより好ましい。

[0113] 溶媒除去の際の温度は、溶媒の蒸気圧が大きい場合には常温であってもよいが、触媒の量産性の観点からは、好ましくは $30^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $40^{\circ}\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $50^{\circ}\text{C}$ 以上であり、工程（１）で得られる溶液中に含まれる、キレート等の金属錯体であると推定される触媒前駆体を分解させないという観点からは、好ましくは $350^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $150^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $110^{\circ}\text{C}$ 以下である。

[0114] 溶媒の除去は、溶媒の蒸気圧が大きい場合には大気圧下で行ってもよいが、より短時間で溶媒を除去するため、減圧（たとえば、 $0.1\text{Pa}\sim 0.1\text{MPa}$ ）下で行ってもよい。減圧下での溶媒の除去には、たとえばエバポレーターを用いることができる。

[0115] 溶媒の除去は、工程（１）で得られた混合物を静置した状態で行ってもよいが、より均一な固形分残渣を得るためには、混合物を回転させながら溶媒を除去することが好ましい。

[0116] 前記混合物を収容している容器の重量が大きい場合は、攪拌棒、攪拌羽根、攪拌子などを用いて、溶液を回転させることが好ましい。

[0117] また、前記混合物を収容している容器の真空度を調節しながら溶媒の除去を行う場合には、密閉できる容器で乾燥を行うこととなるため、容器ごと回

転させながら溶媒の除去を行うこと、たとえばロータリーエバポレーターを使用して溶媒の除去を行うことが好ましい。

[0118] 溶媒の除去の方法、あるいは前記金属化合物（１）、前記窒素含有有機化合物（２）または前記化合物（３）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、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。

[0119] 固形分残渣を混合し、解砕するには、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、ジェットミルを用いることができ、固形分残渣が少量であれば、好ましくは、乳鉢、自動混練乳鉢、またはバッチ式のボールミルが用いられ、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、好ましくはジェットミルが用いられる。

[0120] （工程（３））

工程（３）では、工程（２）で得られた固形分残渣を熱処理して電極触媒を得る。

[0121] この熱処理の際の温度は、 $500\sim 1100^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $600\sim 1050^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $700\sim 950^{\circ}\text{C}$ である。

[0122] 熱処理の温度が上記範囲よりも高すぎると、得られた電極触媒の粒子相互間における焼結、粒成長がおこり、結果として電極触媒の比表面積が小さくなってしまうため、この粒子を塗布法により触媒層に加工する際の加工性が劣ってしまう。一方、熱処理の温度が上記範囲よりも低過ぎると、高い活性を有する電極触媒を得ることができない。

[0123] 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。

[0124] 静置法とは、静置式の電気炉などに工程（２）で得られた固形分残渣を置き、これを加熱する方法である。加熱の際に、量り取った前記固形分残渣は、アルミナボード、石英ボードなどのセラミックス容器に入れてもよい。静

置法は、大量の前記固形分残渣を加熱することができる点で好ましい。

[0125] 攪拌法とは、ロータリーキルンなどの電気炉中に前記固形分残渣を入れ、これを攪拌しながら加熱する方法である。攪拌法の場合は、大量の前記固形分残渣を加熱することができ、かつ、得られる電極触媒の粒子の凝集および成長を抑制することができる点で好ましい。さらに、攪拌法は、加熱炉に傾斜をつけることによって、連続的に電極触媒を製造することが可能である点で好ましい。

[0126] 落下法とは、誘導炉中に雰囲気ガスを流しながら、炉を所定の加熱温度まで加熱し、該温度で熱的平衡を保った後、炉の加熱区域である坩堝中に前記固形分残渣を落下させ、これを加熱する方法である。落下法は、得られる電極触媒の粒子の凝集および成長を最小限度に抑制できる点で好ましい。

[0127] 粉末捕捉法とは、微量の酸素ガスを含む不活性ガス雰囲気中で、前記固形分残渣を飛沫にして浮遊させ、これを所定の加熱温度に保たれた垂直の管状炉中に捕捉して、加熱する方法である。

[0128] 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 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ～ $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 程度であり、さらに好ましくは $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ～ $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 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時間～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管状炉で行なう場合、前記固形分残渣の加熱時間は、0.1～10時間、好ましくは0.5時間～5時間である。前記加熱時間が前記範囲内であると、均一な電極触媒粒子が形成される傾向がある。

[0129] 前記攪拌法の場合、前記固形分残渣の加熱時間は、通常10分～5時間であり、好ましくは30分～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。

[0130] 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、均一な電極触媒粒子が形成される傾向がある。

- [0131] 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、均一な電極触媒粒子が形成される傾向にある。
- [0132] 前記静置法で熱処理を行う場合には、熱源としてLNG（液化天然ガス）、LPG（液化石油ガス）、軽油、重油、電気などを用いた加熱炉を熱処理装置として用いてもよい。この場合、本発明においては前記固形分残渣を熱処理する際の雰囲気気が必要であるので、燃料の炎が炉内に存在する、炉の内部から加熱する装置ではなく、炉の外部からの加熱する装置が好ましい。
- [0133] 前記固形分残渣の量が1バッチあたり50kg以上となるような加熱炉を用いる場合には、コストの観点から、LNG、LPGを熱源とする加熱炉が好ましい。
- [0134] 触媒活性の特に高い電極触媒を得たい場合には、厳密な温度制御が可能な、電気を熱源とした電気炉を用いることが望ましい。
- [0135] 炉の形状としては、管状炉、上蓋型炉、トンネル炉、箱型炉、試料台昇降式炉（エレベーター型）、台車炉などが挙げられ、この中でも雰囲気気を特に厳密にコントロールすることが可能な、管状炉、上蓋型炉、箱型炉および試料台昇降式炉が好ましく、管状炉および箱型炉が好ましい。
- [0136] 前記攪拌法を採用する場合も、上記の熱源を用いることができるが、攪拌法の中でもとくにロータリーキルンに傾斜をつけて、前記固形分残渣を連続的に熱処理する場合には、設備の規模が大きくなり、エネルギー使用量が大きくなりやすいので、LPG等燃料由来の熱源を利用することが好ましい。
- [0137] 前記熱処理を行う際の雰囲気気としては、得られる電極触媒の活性を高める観点から、その主成分が不活性ガスである雰囲気気が好ましい。不活性ガスの中でも、比較的安価であり、入手しやすい点で窒素、アルゴン、ヘリウムが好ましく、窒素およびアルゴンがさらに好ましい。これらの不活性ガスは、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。なお、これらのガスは一般的な通念上不活性といわれるガスであるが、工程（3）の前記熱処理の際にこれらの不活性ガスすなわち、窒素、アルゴン、ヘリウム等が

、前記固形分残渣と反応している可能性はある。

[0138] また、前記熱処理の雰囲気中に反応性ガスが存在すると、得られる電極触媒がより高い触媒性能を発現することがある。たとえば、前記熱処理を、窒素ガス、アルゴンガスもしくは窒素ガスとアルゴンガスとの混合ガス、または窒素ガスおよびアルゴンガスから選ばれる一種以上のガスと、水素ガス、アンモニアガスおよび酸素ガスから選ばれる一種以上のガスとの混合ガスの雰囲気で行うと、高い触媒性能を有する電極触媒が得られる傾向にある。

[0139] 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0.01~10体積%、より好ましくは1~5体積%である。

[0140] 前記熱処理の雰囲気中に酸素ガスが含まれる場合には、酸素ガスの濃度は、たとえば0.01~10体積%、好ましくは0.01~5体積%である。

[0141] 前記熱処理の際の圧力は特に制限されず、製造の安定性とコストなどを考慮して大気圧下で熱処理を行ってもよい。

[0142] 前記熱処理の後には、熱処理物を解砕してもよい。解砕を行うと、得られた電極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、気流粉砕機、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。電極触媒が少量の場合には、乳鉢、自動混練乳鉢、バッチ式のボールミルが好ましく、熱処理物を連続的に多量に処理する場合には、ジェットミル、連続式のボールミルが好ましく、連続式のボールミルの中でもビーズミルがさらに好ましい。

[0143] 〔熱処理物〕

本発明の熱処理物は、

少なくとも金属化合物（1）と、窒素含有有機化合物（2）と、溶媒と、任意にホウ素、リンおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素Aならびにフッ素を含有する化合物（3）と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

工程（２）で得られた固形分残渣を $500\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理する工程（３）

を経て得られ、

前記金属化合物（１）の一部または全部が、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少なくとも１種の金属元素M１を含有する金属化合物（M１）であり、

前記工程（１）で用いられる成分のうち溶媒以外の少なくとも１つの成分が酸素原子を有する（すなわち、前記化合物（３）を用いる場合には、化合物（１）、化合物（２）および化合物（３）の少なくとも１つが酸素原子を有し、化合物（３）を用いない場合には、化合物（１）および化合物（２）の少なくとも１つが酸素原子を有する）

ことを特徴としている。

[0144] 工程（１）～（３）および化合物（１）～（３）の詳細は、上述のとおりである。

[0145] 本発明の熱処理物は、後述する燃料電池用電極触媒として有用である。

[0146] 〔燃料電池用電極触媒〕

本発明の燃料電池用電極触媒（以下、単に「触媒」ともいう）は、上述した本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法により製造されることを特徴としている。また、本発明の触媒は、上述した本発明の熱処理物からなってもよい。

[0147] 前記触媒を構成する金属元素、炭素、窒素、酸素、前記元素A、フッ素の原子数の比を、金属元素：炭素：窒素：酸素：前記元素A：フッ素＝ $1 : x : y : z : a : b$ と表すと、好ましくは、 $0 < x \leq 9$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 5$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 2$ である。

[0148] 電極触媒の活性が高いことから、

xの範囲は、より好ましくは $0.15 \leq x \leq 9.0$ 、さらに好ましくは0

、  $2 \leq x \leq 8$ 、0であり、特に好ましくは  $1$ 、 $0 \leq x \leq 7$ 、0であり、  
yの範囲は、より好ましくは  $0$ 、 $0.1 \leq y \leq 2$ 、0、さらに好ましくは  $0$ 、  
 $0.2 \leq y \leq 1.8$ であり、特に好ましくは  $0$ 、 $0.3 \leq y \leq 1.5$ であり、  
zの範囲は、より好ましくは  $0$ 、 $0.5 \leq z \leq 5$ 、0であり、さらに好ましく  
は  $0$ 、 $1 \leq z \leq 4$ 、0であり、特に好ましくは  $0$ 、 $2 \leq z \leq 3.5$ であり、  
、

aの範囲は、より好ましくは  $0$ 、 $0.01 \leq a \leq 1$ であり、さらに好ましく  
は  $0$ 、 $0.01 \leq a \leq 0.5$ であり、特に好ましくは  $0$ 、 $0.01 \leq a \leq 0.2$   
であり、

bの範囲は、より好ましくは  $0$ 、 $0.001 \leq b \leq 2$ であり、さらに好まし  
くは  $0$ 、 $0.01 \leq b \leq 1$ であり、特に好ましくは  $0$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.2$   
である。

[0149] また、前記触媒中に2種以上の金属元素M1が含まれる場合であって、前  
記金属元素M11（金属元素M1のうち金属原子のモル分率が最も高い金属  
元素）ではない金属元素として、前記遷移金属元素M12が含まれる場合に  
は、前記触媒を構成する金属元素M1の原子数に占める遷移金属元素M12  
の原子数の割合を $\alpha$ と表すと、好ましくは  $0 < \alpha \leq 0.45$ であり、電極触  
媒の活性が高いことから、より好ましくは  $0.01 \leq \alpha \leq 0.45$ 、さらに  
好ましくは  $0.02 \leq \alpha \leq 0.4$ 、特に好ましくは  $0.05 \leq \alpha \leq 0.3$   
である。

[0150] さらに、前記触媒中には、前記遷移金属元素M2の原子が含まれていても  
よく、前記触媒を構成する金属元素M1と遷移金属元素M2との原子数の比  
を、金属元素M1：遷移金属元素M2 = 1： $\beta$ と表すと（2種以上の金属元  
素M1が併用される場合には、前記触媒を構成する金属元素M11と遷移金  
属元素M2との原子数の比を、金属元素M11：遷移金属元素M2 = 1： $\beta$   
と表すと）、たとえば  $0 \leq \beta \leq 1$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ または  $0 \leq \beta \leq 0.3$   
である。

[0151] 前記 $\alpha$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $a$ および $b$ の値は、後述する実施例で採用した方法

により測定した場合の値である。

[0152] 本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法によれば、比表面積の大きな燃料電池用電極触媒が製造され、本発明の触媒のBET法で算出される比表面積は、好ましくは $30\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $30\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $50\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $100\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0153] 前記触媒(A)の、下記測定法(A)に従って測定される酸素還元開始電位は、可逆水素電極を基準として好ましくは $0.6\text{ V (vs. RHE)}$ 以上、より好ましくは $0.7\text{ V (vs. RHE)}$ 以上、さらに好ましくは $0.8\text{ V (vs. RHE)}$ 以上、特に好ましくは $0.85\text{ V (vs. RHE)}$ 以上である。

[0154] 〔測定法(A)〕：

電子伝導性物質であるカーボンに分散させた触媒が1質量%となるように、該触媒及びカーボンを溶剤中に入れ、超音波で攪拌し懸濁液を得る。なお、カーボンとしては、カーボンブラック(比表面積： $100\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ ) (例えばキャボット社製 VULCAN (登録商標) XC72)を用い、触媒とカーボンとが質量比で95:5になるように分散させる。また、溶剤としては、イソプロピルアルコール：水(質量比) = 2:1を用いる。

[0155] 前記懸濁液を、超音波をかけながら $10\ \mu\text{L}$ を採取し、すばやくグラッシーカーボン電極(直径： $5.2\text{ mm}$ )上に滴下し、 $120^\circ\text{C}$ で5分間乾燥させる。乾燥することにより触媒を含む燃料電池用触媒層が、グラッシーカーボン電極上に形成される。この滴下及び乾燥操作を、カーボン電極表面に $1.0\text{ mg}$ 以上の燃料電池触媒層が形成されるまで行う。

[0156] 次いで5%ナフィオン(NAFION (登録商標))溶液(DE521、デュポン社)をイソプロピルアルコールで10倍に希釈したものを、さらに前記燃料電池用触媒層上に $10\ \mu\text{L}$ 滴下する。これを、 $120^\circ\text{C}$ で1時間乾燥する。

[0157] このようにして、得られた電極を用いて、酸素雰囲気及び窒素雰囲気、

0.5 mol/Lの硫酸水溶液中、30°Cの温度で、同濃度の硫酸水溶液中での可逆水素電極を参照電極とし、5 mV/秒の電位走査速度で分極することにより電流-電位曲線を測定した際の、酸素雰囲気での還元電流と窒素雰囲気での還元電流とに0.2  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>以上の差が現れ始める電位を酸素還元開始電位とする。]

本発明において、酸素還元電流密度は、以下のとおり求めることができる。

[0158] まず、上記測定法(A)の結果から、特定の電位(たとえば0.80 V (vs RHE))における、酸素雰囲気での還元電流と窒素雰囲気での還元電流との差を算出する。算出した値を、さらに電極面積で除した値を酸素還元電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)とする。

[0159] 〔用途〕

本発明の触媒は、白金触媒の代替触媒として使用することができる。

[0160] 本発明の燃料電池用触媒層は、前記触媒を含むことを特徴としている。

[0161] 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、前記触媒はいずれにも用いることができる。前記触媒は、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。

[0162] 本発明の燃料電池用触媒層は、好ましくは、電子伝導性粉末をさらに含む。前記触媒を含む燃料電池用触媒層がさらに電子伝導性粉末を含む場合には、還元電流をより高めることができる。電子伝導性粉末は、前記触媒に、電気化学的反応を誘起させるための電気的接点を生じさせるため、還元電流を高めると考えられる。

[0163] 前記電子伝導性粒子は通常、触媒の担体として用いられる。

[0164] 前記触媒はある程度の導電性を有するが、触媒により多くの電子を与える、あるいは、反応基質が触媒から多くの電子を受け取るために、触媒に、導電性を付与するための担体粒子を混合してもよい。これらの担体粒子は、工程(1)~工程(3)を経て製造された触媒に混合されてもよく、工程(1)~工程(3)のいずれかの段階で混合されてもよい。

- [0165] 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ため、また、安価に小粒径のものを入手しやすく、耐薬品性、耐高電位性に優れるため、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。すなわち燃料電池用触媒層としては、前記触媒と炭素とを含むことが好ましい。
- [0166] 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。
- [0167] 電子伝導性粒子が炭素からなる場合、前記触媒と電子伝導性粒子との重量比（触媒：電子伝導性粒子）は、好ましくは4：1～1000：1である。
- [0168] 前記導電性高分子としては特に限定は無いが、例えばポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリアニリン、ポリアルキルアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリインドール、ポリ-1,5-ジアミノアントラキノン、ポリアミノジフェニル、ポリ(オーフェニレンジアミン)、ポリ(キノリニウム)塩、ポリピリジン、ポリキノキサリン、ポリフェニルキノキサリン等が挙げられる。これらの中でも、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェンが好ましく、ポリピロールがより好ましい。
- [0169] 本発明の燃料電池用触媒層は、好ましくは、高分子電解質をさらに含む。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（NAFION（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

酸をドーピング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（NAFION（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（NAFION（登録商標））の供給源としては、5%ナフィオン（NAFION（登録商標））溶液（DE521、デュポン社）などが挙げられる。

[0170] 本発明の燃料電池用触媒層は、アノード触媒層またはカソード触媒層のいずれにも用いることができる。本発明の燃料電池用触媒層は、高い酸素還元能を有し、酸性電解質中において高電位であっても腐蝕しがたい触媒を含むため、燃料電池のカソードに設けられる触媒層（カソード用触媒層）として有用である。特に固体高分子型燃料電池が備える膜電極接合体のカソードに設けられる触媒層に好適に用いられる。

[0171] 前記触媒を、担体である前記電子伝導性粒子上に分散させる方法としては、気流分散、液中分散等の方法が挙げられる。液中分散は、溶媒中に触媒および電子伝導性粒子を分散したものを、燃料電池用触媒層形成工程に使用できるため好ましい。液中分散としては、オリフィス収縮流による方法、回転せん断流による方法または超音波による方法等があげられる。液中分散の際、使用される溶媒は、触媒や電子伝導性粒子を浸食することがなく、分散できるものであれば特に制限はないが、揮発性の液体有機溶媒または水等が一般に使用される。

[0172] また、前記触媒を、前記電子伝導性粒子上に分散させる際、さらに上記電解質と分散剤とを同時に分散させてもよい。

[0173] 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、前記触媒と電子伝導性粒子と電解質とを含む懸濁液を、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、スプレー法などが挙げられる。また、前記触媒と電子伝導性粒子と電解質とを含む懸濁液を

、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。

[0174] 本発明の電極は、前記燃料電池用触媒層と多孔質支持層とを有することを特徴としている。

[0175] 本発明の電極はカソードまたはアノードのいずれの電極にも用いることができる。本発明の電極は、耐久性に優れ、触媒能が大きいので、カソードに用いるとより産業上の優位性が高い。

[0176] 多孔質支持層とは、ガスを拡散する層（以下「ガス拡散層」とも記す。）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、カーボン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。

[0177] 本発明の膜電極接合体は、カソードとアノードと前記カソードおよび前記アノードの間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体であって、前記カソードおよび／または前記アノードが、前記電極であることを特徴としている。

[0178] 前記膜電極接合体における触媒能は、たとえば、以下のように算出される最大出力密度により評価することができる。

[0179] まず、前記膜電極接合体 11 を、シール材（ガスケット 12）、ガス流路付きセパレーター 13、および集電板 14 を挟んでボルトで固定し、所定の面圧（4 N）になるように締め付けて、固体高分子型燃料電池の単セルを作成する。

[0180] アノード側に燃料として水素を流量 1 リットル／分で供給し、カソード側に酸化剤として酸素を流量 2 リットル／分で供給し、両側ともに 300 kPa の背圧をかけながら、前記単セル温度 90℃における電流－電圧特性を測定する。得られる電流－電圧特性の曲線から最大出力密度を算出する。最大出力密度が大きいほど、前記膜電極接合体における触媒能が高いことを示す。当該最大出力密度は、好ましくは 400 mW/cm<sup>2</sup>以上であり、より好ま

しくは600mW/cm<sup>2</sup>以上であり、その上限は、たとえば1000mW/cm<sup>2</sup>程度である。

[0181] 電解質膜としては、例えば、パーフルオロスルホン酸系を用いた電解質膜または炭化水素系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。

[0182] また本発明の燃料電池は、前記膜電極接合体を備えることを特徴としている。

[0183] 燃料電池の電極反応はいわゆる3相界面（電解質 - 電極触媒 - 反応ガス）で起こる。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）、固体高分子型（PEFC）等がある。中でも、本発明の膜電極接合体は、固体高分子型燃料電池に使用することが好ましい。

[0184] 本発明の触媒を用いた燃料電池は性能が高く、また、白金を触媒として用いた場合と比較してきわめて安価であるという特徴を持つ。本発明の燃料電池は、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、特に携帯可能な物品の性能を向上させることができる。前記燃料電池は、好ましくは物品の表面または内部に備えられる。

[0185] <本発明の燃料電池を備えた物品の具体例>

本発明の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

[0186] 以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0187] 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なった。

[0188] [分析方法]

### 1. 粉末X線回折測定

理学電機株式会社製 ロータフレックスを用いて、試料の粉末X線回折を行った。

[0189] 測定条件の詳細は以下のとおりである。

[0190] X線出力 (Cu-K $\alpha$ ) : 50 kV、180 mA

走査軸 :  $\theta / 2\theta$

測定範囲 ( $2\theta$ ) : 10.00° ~ 89.98°

測定モード : FT

読込幅 : 0.02°

サンプリング時間 : 0.70秒

DS、SS、RS : 0.5°、0.5°、0.15 mm

ゴニオメーター半径 : 185 mm

各試料の粉末X線回折における回折線ピークの本数は、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つのピークとしてみなして数えた。

[0191] なお、ノイズ (N) は、ベースラインの幅とした。

[0192] 2. 元素分析

<炭素、硫黄>

試料約0.01 gを量り取り、炭素硫黄分析装置 (堀場製作所製EMIA-920V) にて測定を行った。

[0193] <窒素、酸素>

試料約0.01 gを量り取り、Niカプセルに試料を封入して、酸素窒素分析装置 (LECO製TC600) にて測定を行った。

## [0194] &lt;金属&gt;

試料約0.1gを石英ビーカーに量り取り、硫酸、硝酸およびフッ酸を用いて試料を完全に加熱分解した。冷却後、この溶液を100mlに定容し、さらに適宜希釈し、ICP-OES（SII社製VISTA-PRO）またはICP-MS（Agilent社製HP7500）を用いて定量を行った。

## [0195] &lt;フッ素&gt;

試料数mgを、酸素気流下、水蒸気を通気しながら燃焼分解した。発生したガスを10mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>（過酸化水素を含む。補正用標準Br-：5ppm）に吸収させ、イオンクロマトグラフィーでフッ素の量を測定した。

## [0196] 燃焼分解条件：

試料燃焼装置：AQF-100（（株）三菱化学アナリテック社製）

燃焼管温度：950℃（試料ボード移動による昇温分解）

イオンクロマトグラフィー測定条件

測定装置：DIONEX DX-500

溶離液：1.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+1.7mM NaHCO<sub>3</sub>

カラム（温度）：Shodex SI-90（室温）

流速：1.0ml/分

注入量：25μl

検出器：電気伝導度検出器

サプレッサー：DIONEX ASRS-300

## &lt;ホウ素&gt;

試料数十mgを、リン酸を加えた後、硫酸を加えて硫酸の白煙を発生するまで加熱し、放冷した。その後、硝酸添加→加熱→放冷の操作を数回繰り返した。これらの操作後の試料をポリ容器中で純水で50mlに定容後、定容物を（ただし、沈殿物が生じた場合には上澄み液を）純水で10倍希釈した。その後、ICP発光分析でホウ素量を測定した。

## [0197] &lt;リン&gt;

試料約0.02gを、硫酸を加え、硫酸の白煙が発生するまで加熱し、放冷後、硝酸を加え、完全分解するまで、硝酸添加→加熱→放冷の操作を繰り返した。これらの操作後の試料をポリ容器中で純水で100mlに定容した。白濁が認められた場合には、白濁が認められなくなるまでフッ酸を添加した。定容物を純水でさらに50倍に希釈し、ICP発光分析でリン量を測定した。

[0198] 3. BET比表面積測定

島津製作所株式会社製 マイクロメリティクス ジェミニ2360を用いてBET比表面積を測定した。前処理時間、前処理温度は、それぞれ30分、200℃に設定した。

[0199] [実施例1]

1. 触媒の製造

ビーカーに、アセチルアセトン2.60g (25.94mmol)を入れ、これを攪拌しながらスズ(IV)イソプロポキシド6.25g (17.59mmol)を加え、さらに酢酸28mlを2分間かけて滴下し、スズ溶液(1)を調製した。

[0200] ビーカーに水60ml、エタノール50ml、および酢酸60mlを入れ、ここにピラジンカルボン酸8.74g (70.36mmol)を加えて完全に溶解させた。得られた溶液に、これを攪拌しながら、5%ナフィオン(NAFION(登録商標))溶液(DE521、デュポン社)10mlを加え、さらに酢酸鉄(II)290mg (1.67mmol)を少量ずつ加えて溶解させた。次に温度を室温に保ちながら、かつ攪拌しながら、上記のスズ溶液(1)を10分間かけて滴下し、滴下後さらに30分間攪拌を行い、触媒前駆体溶液を得た。

[0201] ロータリーエバポレーターを用い、窒素雰囲気下の減圧下で、ホットスターラーの温度を約100℃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物残渣を自動乳鉢ですり潰して、13.0gの焼成用粉末(1)を得た。

[0202] 1.2gの焼成用粉末(1)を、ロータリーキルン炉に水素ガスを4体積

%含む窒素ガス（すなわち、水素ガス：窒素ガス＝4体積%：96体積%の混合ガス）を20ml/分の速度で流しながら、昇温速度10℃/分で890℃まで加熱し、890℃で0.5時間焼成し、自然冷却することにより、粉末状の触媒（1）230mgを得た。

[0203] 触媒（1）の粉末X線回折スペクトルを図1に示す。

[0204] 触媒（1）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（1）のBET比表面積を表1に示す。

[0205] 2. 燃料電池用電極の製造

触媒（1）95mgとカーボン（キャボット社製 VULCAN（登録商標）XC72）5mgとを、イソプロピルアルコール：純水＝2：1の質量比で混合した溶液10gに入れ、超音波で攪拌、懸濁して混合した。この混合物30μlをグラッシーカーボン電極（東海カーボン社製、直径：6mm）に塗布し、120℃で5分間乾燥して、カーボン電極表面に1.0mg以上の燃料電池用触媒層が形成した。さらに、燃料電池用触媒層の上に5%ナフィオン（NAFION（登録商標））溶液（DE521、デュポン社）を10倍にイソプロピルアルコールで希釈したもの10μlを塗布し、120℃で1時間乾燥し、燃料電池用電極（1）を得た。

[0206] 3. 酸素還元能の評価

作製した燃料電池用電極（1）を、酸素雰囲気および窒素雰囲気、0.5mol/Lの硫酸水溶液中、30℃、5mV/秒の電位走査速度で分極し、それぞれ電流－電位曲線を測定した。その際、同濃度の硫酸水溶液中での可逆水素電極を参照電極とした。

[0207] 上記測定結果から、酸素雰囲気での還元電流と窒素雰囲気での還元電流とに0.2μA/cm<sup>2</sup>以上差が現れ始める電位を酸素還元開始電位とした。また、0.80V（vs RHE）における、酸素雰囲気での還元電流と窒素雰囲気での還元電流との差を算出した。算出した値を、さらに電極面積で除した値を酸素還元電流密度（mA/cm<sup>2</sup>）とした。

[0208] 酸素還元開始電位および酸素還元電流密度により、作製した燃料電池用電

極（１）の触媒能を評価した。

[0209] すなわち、酸素還元開始電位が高いほど、酸素還元電流密度が大きいほど、燃料電池用電極における触媒の触媒能が高いことを示す。

[0210] 図２に、上記測定により得られた電流－電位曲線を示す。

[0211] 触媒（１）は、酸素還元開始電位が $0.95\text{ V (vs. RHE)}$ 、酸素還元電流密度が、 $0.80\text{ V}$ で $0.513\text{ mA/cm}^2$ であった。

[0212] [実施例２]

#### １．触媒の製造

ナフィオン（NAFION（登録商標））溶液を用いなかったこと以外は実施例１と同様の操作を行い、粉末状の触媒（２） $281\text{ mg}$ を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は $12.3\text{ g}$ であった。

[0213] 触媒（２）の粉末X線回折スペクトルを図３に示す。

[0214] 触媒（２）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（２）のBET比表面積を表１に示す。

[0215] ２．燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（１） $95\text{ mg}$ に替えて触媒（２） $95\text{ mg}$ を用いた以外は実施例１と同様の方法により、燃料電池用電極（２）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0216] 測定結果を図４に示す。触媒（２）は、酸素還元開始電位が $0.93\text{ V (vs. RHE)}$ 、酸素還元電流密度が、 $0.80\text{ V}$ で $0.476\text{ mA/cm}^2$ であった。

[0217] [実施例３]

#### １．触媒の製造

酢酸鉄（ⅠⅠ）を用いなかったこと以外は実施例１と同様の操作を行い、粉末状の触媒（３） $224\text{ mg}$ を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は $14.7\text{ g}$ であった。

[0218] 触媒（３）の粉末X線回折スペクトルを図５に示す。

[0219] 触媒（３）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（３）のB

E T比表面積を表1に示す。

[0220] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1) 95 mgに替えて触媒(3) 95 mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(3)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0221] 測定結果を図6に示す。触媒(3)は、酸素還元開始電位が0.85 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 Vで0.016 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0222] [実施例4]

1. 触媒の製造

ナフィオン(NAFION(登録商標))溶液を用いなかったこと以外は実施例3と同様の操作を行い、粉末状の触媒(4) 224 mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は14.7 gであった。

[0223] 触媒(4)の粉末X線回折スペクトルを図7に示す。

[0224] 触媒(4)を構成する各元素の割合(原子数の比)および触媒(4)のBET比表面積を表1に示す。

[0225] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1) 95 mgに替えて触媒(4) 95 mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(4)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0226] 測定結果を図8に示す。触媒(4)は、酸素還元開始電位が0.85 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.79 Vで0.002 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0227] [実施例5]

1. 触媒の製造

ビーカーに、酢酸16 mlを入れ、これを攪拌しながらスズ(II)アセチルアセトナート5.58 g(17.59 mmol)を加え、スズ溶液(5)を調製した。

[0228] スズ溶液（１）に替えてスズ溶液（５）を用いた以外は実施例１と同様の操作を行い、粉末状の触媒（５） $212\text{ mg}$ を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は $10.9\text{ g}$ であった。

[0229] 触媒（５）の粉末X線回折スペクトルを図９に示す。

[0230] 触媒（５）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（５）のBET比表面積を表１に示す。

[0231] ２．燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（１） $95\text{ mg}$ に替えて触媒（５） $95\text{ mg}$ を用いた以外は実施例１と同様の方法により、燃料電池用電極（５）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0232] 測定結果を図１０に示す。触媒（５）は、酸素還元開始電位が $0.94\text{ V}$ （vs. RHE）、酸素還元電流密度が、 $0.80\text{ V}$ で $1.070\text{ mA/cm}^2$ であった。

[0233] [実施例６]

１．触媒の製造

ビーカーに、酢酸 $70\text{ ml}$ を入れ、これを攪拌しながらスズ（ⅠⅠ）アセチルアセトナート $5.58\text{ g}$ （ $17.59\text{ mmol}$ ）を加え、スズ溶液（６）を調製した。

[0234] スズ溶液（５）に替えてスズ溶液（６）を用い、ナフィオン（NAFION（登録商標））溶液を用いなかったこと以外は実施例５と同様の操作を行い、粉末状の触媒（６） $327\text{ mg}$ を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は $10.7\text{ g}$ であった。

[0235] 触媒（６）の粉末X線回折スペクトルを図１１に示す。

[0236] 触媒（６）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（６）のBET比表面積を表１に示す。

[0237] ２．燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（１） $95\text{ mg}$ に替えて触媒（６） $95\text{ mg}$ を用いた以外は実施例１と同様の方法により、燃料電池用電極（６）を作製し、その酸素還元能を評

価した。

[0238] 測定結果を図12に示す。触媒(6)は、酸素還元開始電位が0.95V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.453 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0239] [実施例7]

#### 1. 触媒の製造

ビーカーに、メタノール25mlを入れ、これを攪拌しながら四塩化スズ5.33g(20mmol)、5%ナフィオン(NAFION(登録商標))溶液(DE521、デュポン社)12.5ml、酢酸鉄(III)355mg(2.049mmol)を順次加えた。得られた溶液にピラジンカルボン酸10.15g(81.80mmol)を少量ずつ加えた後、3時間の攪拌を行い触媒前駆体溶液(7)を得た。

[0240] ロータリーエバポレーターを用い、窒素雰囲気下の減圧下で、ホットスターラーの温度を約100℃に設定し、前記触媒前駆体溶液(7)を加熱かつ攪拌しながら、溶媒をゆっくり蒸発させ、さらに窒素気流下、300℃で1時間の加熱を行うことにより、塩化物残渣などを除去し、8.12gの焼成用粉末(7)を得た。

[0241] 焼成用粉末(1)を焼成用粉末(7)(1.2g)に変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、粉末状の触媒(7)320mgを得た。

[0242] 触媒(7)の粉末X線回折スペクトルを図13に示す。

[0243] 触媒(7)を構成する各元素の割合(原子数の比)および触媒(7)のBET比表面積を表1に示す。

[0244] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1)95mgに替えて触媒(7)95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(7)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0245] 測定結果を図14に示す。触媒(7)は、酸素還元開始電位が0.95V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.368 mA/cm<sup>2</sup>

m<sup>2</sup>であった。

[0246] [実施例 8]

1. 触媒の製造

ビーカーに、メタノール 33 ml を入れ、これを攪拌しながら四塩化スズ 5.33 g (20 mmol)、酢酸鉄(III) 355 mg (2.045 mmol) を順次加えた。得られた溶液にピラジンカルボン酸 10.15 g (81.80 mmol) を少量ずつ加えた後、3時間の攪拌を行い触媒前駆体溶液(8)を得た。

[0247] 触媒前駆体溶液(7)を触媒前駆体溶液(8)に変更したこと以外は実施例7と同様の操作を行い、粉末状の触媒(8) 326 mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は 8.59 g であった。

[0248] 触媒(8)の粉末X線回折スペクトルを図15に示す。

[0249] 触媒(8)を構成する各元素の割合(原子数の比)および触媒(8)の BET比表面積を表1に示す。

[0250] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1) 95 mg に替えて触媒(8) 95 mg を用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(8)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0251] 測定結果を図16に示す。触媒(8)は、酸素還元開始電位が 0.93 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 V で 0.133 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0252] [実施例 9]

1. 触媒の製造

ビーカーに、メタノール 50 ml を入れ、これを攪拌しながら二塩化銅 2.75 g (20.45 mmol)、5%ナフィオン(NAFION (登録商標))溶液(DE521、デュポン社) 10 ml、酢酸鉄(III) 355 mg (2.045 mmol) を順次加えた。得られた溶液にピラジンカルボン酸 10.15 g (81.80 mmol) を少量ずつ加えた後、3時間の攪拌

を行い触媒前駆体溶液（9）を得た。

[0253] ロータリーエバポレーターを用い、窒素雰囲気下の減圧下で、ホットスターラーの温度を約100℃に設定し、前記触媒前駆体溶液（9）を加熱かつ攪拌しながら、溶媒をゆっくり蒸発させ、さらに窒素気流下、300℃で1時間の加熱を行うことにより、塩化物残渣などを除去し、3.56gの焼成用粉末（9）を得た。

[0254] 焼成用粉末（1）を焼成用粉末（9）（1.2g）に変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、粉末状の触媒（9）562mgを得た。

[0255] 触媒（9）の粉末X線回折スペクトルを図17に示す。

[0256] 触媒（9）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（9）のBET比表面積を表1に示す。

[0257] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（1）95mgに替えて触媒（9）95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（9）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0258] 測定結果を図18に示す。触媒（9）は、酸素還元開始電位が0.97V（vs. RHE）、酸素還元電流密度が、0.80Vで2.027mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0259] [実施例10]

1. 触媒の製造

ナフィオン（NAFION（登録商標））溶液の代わりにテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムを用いたこと以外は実施例9と同様の操作を行い、粉末状の触媒（10）667mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は3.00gであった。

[0260] 触媒（10）の粉末X線回折スペクトルを図19に示す。

[0261] 触媒（10）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（10）のBET比表面積を表1に示す。

[0262] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（１） 95 mg に替えて触媒（１０） 95 mg を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、燃料電池用電極（１０）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0263] 測定結果を図 20 に示す。触媒（１０）は、酸素還元開始電位が 0.96 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 V で 1.047 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0264] [実施例 11]

1. 触媒の製造

ナフィオン（NAFION（登録商標））溶液の代わりにヘキサフルオロリン酸テトラメチルアンモニウムを用いたこと以外は実施例 9 と同様の操作を行い、粉末状の触媒（１１） 708 mg を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は 2.89 g であった。

[0265] 触媒（１１）の粉末 X 線回折スペクトルを図 21 に示す。

[0266] 触媒（１１）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（１１）の BET 比表面積を表 1 に示す。

[0267] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（１） 95 mg に替えて触媒（１１） 95 mg を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、燃料電池用電極（１１）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0268] 測定結果を図 22 示す。触媒（１１）は、酸素還元開始電位が 0.93 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 V で 0.949 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0269] [実施例 12]

1. 触媒の製造

ナフィオン（NAFION（登録商標））溶液を用いなかったこと以外は実施例 9 と同様の操作を行い、粉末状の触媒（１２） 682 mg を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は 3.07 g であった。

[0270] 触媒（１２）の粉末 X 線回折スペクトルを図 23 に示す。

- [0271] 触媒（12）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（12）のBET比表面積を表1に示す。
- [0272] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価  
触媒（1）95mgに替えて触媒（12）95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（12）を作製し、その酸素還元能を評価した。
- [0273] 測定結果を図24に示す。触媒（12）は、酸素還元開始電位が0.92V（vs. RHE）、酸素還元電流密度が、0.80Vで1.362mA/cm<sup>2</sup>であった。
- [0274] [実施例13]  
1. 触媒の製造  
ビーカーに、メタノール50mlを入れ、これを攪拌しながら三塩化セリウム5.05g（20.45mmol）、5%ナフィオン（NAFION（登録商標））溶液（DE521、デュポン社）12.5ml、酢酸鉄（III）355mg（2.045mmol）を順次加えた。得られた溶液にピラジンカルボン酸10.15g（81.80mmol）を少量ずつ加えた後、3時間の攪拌を行い触媒前駆体溶液（13）を得た。
- [0275] ロータリーエバポレーターを用い、窒素雰囲気下の減圧下で、ホットスターラーの温度を約100℃に設定し、前記触媒前駆体溶液（13）を加熱かつ攪拌しながら、溶媒をゆっくり蒸発させ、さらに窒素気流下、300℃で1時間の加熱を行うことにより、塩化物残渣などを除去し、9.72gの焼成用粉末（13）を得た。
- [0276] 焼成用粉末（1）を焼成用粉末（13）（1.2g）に変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、粉末状の触媒（13）637mgを得た。
- [0277] 触媒（13）の粉末X線回折スペクトルを図25に示す。
- [0278] 触媒（13）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（13）のBET比表面積を表1に示す。
- [0279] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 95 mg に替えて触媒 (13) 95 mg を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、燃料電池用電極 (13) を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0280] 測定結果を図 26 に示す。触媒 (13) は、酸素還元開始電位が 1.03 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 V で 0.717 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0281] [実施例 14]

#### 1. 触媒の製造

ナフィオン (NAFION (登録商標)) 溶液を用いなかったこと以外は実施例 13 と同様の操作を行い、粉末状の触媒 (14) 682 mg を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は 3.07 g であった。

[0282] 触媒 (14) の粉末 X 線回折スペクトルを図 27 に示す。

[0283] 触媒 (14) を構成する各元素の割合 (原子数の比) および触媒 (14) の BET 比表面積を表 1 に示す。

[0284] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 95 mg に替えて触媒 (14) 95 mg を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、燃料電池用電極 (14) を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0285] 測定結果を図 28 に示す。触媒 (14) は、酸素還元開始電位が 0.95 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 V で 0.218 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0286] [実施例 15]

#### 1. 触媒の製造

ビーカーに、メタノール 27 ml を入れ、これを攪拌しながら三塩化アルミニウム 3.45 g (20.45 mmol)、5% ナフィオン (NAFION (登録商標)) 溶液 (DE521、デュポン社) 12.5 ml、酢酸鉄 (II) 357 mg (2.049 mmol) を順次加えた。得られた溶液にピラジンカルボン酸 10.16 g (81.80 mmol) を少量ずつ加えた後

、3時間の攪拌を行い触媒前駆体溶液（15）を得た。

[0287] ロータリーエバポレーターを用い、窒素雰囲気下の減圧下で、ホットスターラーの温度を約100℃に設定し、前記触媒前駆体溶液（15）を加熱かつ攪拌しながら、溶媒をゆっくり蒸発させ、さらに窒素気流下、300℃で1時間の加熱を行うことにより、塩化物残渣などを除去し、6.40gの焼成用粉末（15）を得た。

[0288] 焼成用粉末（1）を焼成用粉末（15）（1.2g）に変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、粉末状の触媒（15）452mgを得た。

[0289] 触媒（15）の粉末X線回折スペクトルを図29に示す。

[0290] 触媒（15）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（15）のBET比表面積を表1に示す。

[0291] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（1）95mgに替えて触媒（15）95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（15）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0292] 測定結果を図30に示す。触媒（15）は、酸素還元開始電位が1.03V（vs. RHE）、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.994mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0293] [実施例16]

1. 触媒の製造

ビーカーに、メタノール37mlを入れ、これを攪拌しながら三塩化アルミニウム3.45g（20.45mmol）、酢酸鉄（III）355mg（2.045mmol）を順次加えた。得られた溶液にピラジンカルボン酸10.16g（81.80mmol）を少量ずつ加えた後、3時間の攪拌を行い触媒前駆体溶液（16）を得た。

[0294] 触媒前駆体溶液（15）を触媒前駆体溶液（16）に変更した以外は実施例15と同様の操作を行い、粉末状の触媒（16）646mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は5.73gであった。

- [0295] 触媒（16）の粉末X線回折スペクトルを図31に示す。
- [0296] 触媒（16）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（16）のBET比表面積を表1に示す。
- [0297] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価  
触媒（1）95mgに替えて触媒（16）95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（16）を作製し、その酸素還元能を評価した。
- [0298] 測定結果を図32に示す。触媒（16）は、酸素還元開始電位が0.83V（vs. RHE）、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.060mA/cm<sup>2</sup>であった。
- [0299] [実施例17]  
1. 触媒の製造  
ビーカーに、メタノール45mlを入れ、これを攪拌しながら四塩化タングステン6.66g（20.45mmol）、5%ナフィオン（NAFION（登録商標））溶液（DE521、デュポン社）12.5ml、酢酸鉄（II）355mg（2.049mmol）を順次加えた。得られた溶液にピラジンカルボン酸10.15g（81.80mmol）を少量ずつ加えた後、3時間の攪拌を行い触媒前駆体溶液（17）を得た。
- [0300] ロータリーエバポレーターを用い、窒素雰囲気下の減圧下で、ホットスターラーの温度を約100℃に設定し、前記触媒前駆体溶液（17）を加熱かつ攪拌しながら、溶媒をゆっくり蒸発させ、さらに窒素気流下、300℃で1時間の加熱を行うことにより、塩化物残渣などを除去し、6.34gの焼成用粉末（17）を得た。
- [0301] 焼成用粉末（1）を焼成用粉末（17）（1.2g）に変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、粉末状の触媒（17）305mgを得た。
- [0302] 触媒（17）の粉末X線回折スペクトルを図33に示す。
- [0303] 触媒（17）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（17）のBET比表面積を表1に示す。

[0304] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1) 95 mgに替えて触媒(17) 95 mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(17)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0305] 測定結果を図34に示す。触媒(17)は、酸素還元開始電位が0.83 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 Vで0.012 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0306] [実施例18]

1. 触媒の製造

ビーカーに、メタノール33 mlを入れ、これを攪拌しながら四塩化タングステン6.66 g (20.45 mmol)、酢酸鉄(II) 355 mg (2.045 mmol)を順次加えた。得られた溶液にピラジンカルボン酸10.16 g (81.80 mmol)を少量ずつ加えた後、3時間の攪拌を行い触媒前駆体溶液(18)を得た。

[0307] 触媒前駆体溶液(17)を触媒前駆体溶液(18)に変更した以外は実施例17と同様の操作を行い、粉末状の触媒(18) 699 mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は8.29 gであった。

[0308] 触媒(18)の粉末X線回折スペクトルを図35に示す。

[0309] 触媒(18)を構成する各元素の割合(原子数の比)および触媒(18)のBET比表面積を表1に示す。

[0310] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1) 95 mgに替えて触媒(18) 95 mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(18)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0311] 測定結果を図36に示す。触媒(18)は、酸素還元開始電位が0.78 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 Vで0.004 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0312] [実施例19]

### 1. 触媒の製造

ビーカーに、メタノール50mlを入れ、これを攪拌しながら三塩化イットリウム3.88g(20.45mmol)、5%ナフィオン(NAFION(登録商標))溶液(DE521、デュポン社)12.5ml、酢酸鉄(II)355mg(2.045mmol)を順次加えた。得られた溶液にピラジンカルボン酸10.15g(81.80mmol)を少量ずつ加えた後、3時間の攪拌を行い触媒前駆体溶液(19)を得た。

[0313] ロータリーエバポレーターを用い、窒素雰囲気下の減圧下で、ホットスターラーの温度を約100℃に設定し、前記触媒前駆体溶液(19)を加熱かつ攪拌しながら、溶媒をゆっくり蒸発させ、さらに窒素気流下、300℃で1時間の加熱を行うことにより、塩化物残渣などを除去し、8.81gの焼成用粉末(19)を得た。

[0314] 焼成用粉末(1)を焼成用粉末(19)(1.2g)に変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、粉末状の触媒(19)684mgを得た。

[0315] 触媒(19)の粉末X線回折スペクトルを図37に示す。

[0316] 触媒(19)を構成する各元素の割合(原子数の比)および触媒(19)のBET比表面積を表1に示す。

### [0317] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1)95mgに替えて触媒(19)95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(19)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0318] 測定結果を図38に示す。触媒(19)は、酸素還元開始電位が0.90V(vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.385mA/cm<sup>2</sup>であった。

### [0319] [実施例20]

#### 1. 触媒の製造

ナフィオン(NAFION(登録商標))溶液を用いなかったこと以外は実施例19と同様の操作を行い、粉末状の触媒(20)597mgを得た。

なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は9.61gであった。

[0320] 触媒(20)の粉末X線回折スペクトルを図39に示す。

[0321] 触媒(20)を構成する各元素の割合(原子数の比)および触媒(20)のBET比表面積を表1に示す。

[0322] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1)95mgに替えて触媒(20)95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(20)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0323] 測定結果を図40に示す。触媒(20)は、酸素還元開始電位が0.92V(vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.134mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0324] [実施例21]

1. 触媒の製造

ビーカーに、メタノール50mlを入れ、これを攪拌しながら二塩化ニッケル5.31g(20.45mmol)、5%ナフィオン(NAFION(登録商標))溶液(DE521、デュポン社)25ml、酢酸鉄(II)710mg(4.09mmol)を順次加えた。得られた溶液にピラジンカルボン酸20.30g(163.6mmol)を少量ずつ加えた後、3時間の攪拌を行い触媒前駆体溶液(21)を得た。

[0325] ロータリーエバポレーターを用い、窒素雰囲気下の減圧下で、ホットスターラーの温度を約100℃に設定し、前記触媒前駆体溶液(21)を加熱かつ攪拌しながら、溶媒をゆっくり蒸発させ、さらに窒素気流下、300℃で1時間の加熱を行うことにより、塩化物残渣などを除去し、12.7gの焼成用粉末(21)を得た。

[0326] 焼成用粉末(1)を焼成用粉末(21)(1.2g)に変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、粉末状の触媒(21)362mgを得た。

[0327] 触媒(21)の粉末X線回折スペクトルを図41に示す。

[0328] 触媒(21)を構成する各元素の割合(原子数の比)および触媒(21)

のBET比表面積を表1に示す。

[0329] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1)95mgに替えて触媒(21)95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(21)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0330] 測定結果を図42に示す。触媒(21)は、酸素還元開始電位が0.87V(vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.025mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0331] [実施例22]

1. 触媒の製造

ビーカーに、メタノール100mlを入れ、これを攪拌しながら二塩化ニッケル5.30g(40.90mmol)、酢酸鉄(III)710mg(4.09mmol)を順次加えた。得られた溶液にピラジンカルボン酸20.30g(163.6mmol)を少量ずつ加えた後、3時間の攪拌を行い触媒前駆体溶液(22)を得た。

[0332] 触媒前駆体溶液(21)を触媒前駆体溶液(22)に変更した以外は実施例21と同様の操作を行い、粉末状の触媒(22)459mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は12.3gであった。

[0333] 触媒(22)の粉末X線回折スペクトルを図43に示す。

[0334] 触媒(22)を構成する各元素の割合(原子数の比)および触媒(22)のBET比表面積を表1に示す。

[0335] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1)95mgに替えて触媒(22)95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(22)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0336] 測定結果を図44に示す。触媒(22)は、酸素還元開始電位が0.86V(vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.016mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0337] [実施例 2 3]

1. 触媒の製造

ビーカーに、酢酸 58 ml を入れ、これを攪拌しながらクロム (III) アセチルアセトナート 6.14 g (17.54 mmol) を加え、クロム溶液 (23) を調製した。

[0338] スズ溶液 (1) に替えてクロム溶液 (23) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、粉末状の触媒 (23) 257 mg を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は 14.7 g であった。

[0339] 触媒 (23) の粉末 X 線回折スペクトルを図 45 に示す。

[0340] 触媒 (23) を構成する各元素の割合 (原子数の比) および触媒 (23) の BET 比表面積を表 1 に示す。

[0341] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 95 mg に替えて触媒 (23) 95 mg を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、燃料電池用電極 (23) を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0342] 測定結果を図 46 に示す。触媒 (23) は、酸素還元開始電位が 1.01 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 V で 0.337 mA/cm<sup>2</sup> であった。

[0343] [実施例 2 4]

1. 触媒の製造

ナフィオン (NAFION (登録商標)) 溶液を用いなかったこと以外は実施例 23 と同様の操作を行い、粉末状の触媒 (24) 262 mg を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は 13.4 g であった。

[0344] 触媒 (24) の粉末 X 線回折スペクトルを図 47 に示す。

[0345] 触媒 (24) を構成する各元素の割合 (原子数の比) および触媒 (24) の BET 比表面積を表 1 に示す。

[0346] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 95 mg に替えて触媒 (24) 95 mg を用いた以外は実施例

1と同様の方法により、燃料電池用電極（24）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0347] 測定結果を図48に示す。触媒（24）は、酸素還元開始電位が0.85 V（v s. RHE）、酸素還元電流密度が、0.80 Vで0.076 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0348] [実施例25]

#### 1. 触媒の製造

ビーカーに、酢酸58 mlを入れ、これを攪拌しながら鉄（III）アセチルアセトナート6.21 g（17.59 mmol）を加え、鉄溶液（25）を調製した。

[0349] スズ溶液（1）に替えて鉄溶液（25）を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、粉末状の触媒（25）225 mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は14.7 gであった。

[0350] 触媒（25）の粉末X線回折スペクトルを図49に示す。

[0351] 触媒（25）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（25）のBET比表面積を表1に示す。

[0352] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（1）95 mgに替えて触媒（25）95 mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（25）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0353] 測定結果を図50に示す。触媒（25）は、酸素還元開始電位が0.93 V（v s. RHE）、酸素還元電流密度が、0.80 Vで0.634 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0354] [実施例26]

#### 1. 触媒の製造

ナフィオン（NAFION（登録商標））溶液を用いなかったこと以外は実施例25と同様の操作を行い、粉末状の触媒（26）262 mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は10.6 gであった。

[0355] 触媒（26）の粉末X線回折スペクトルを図51に示す。

[0356] 触媒（26）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（26）のBET比表面積を表1に示す。

[0357] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（1）95mgに替えて触媒（26）95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（26）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0358] 測定結果を図52に示す。触媒（26）は、酸素還元開始電位が0.92V（vs. RHE）、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.279mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0359] [実施例27]

1. 触媒の製造

ビーカーに、酢酸128mlを入れ、これを攪拌しながらコバルト（II）アセチルアセトナート水和物5.16g（17.59mmol）を加え、コバルト溶液（27）を調製した。

[0360] スズ溶液（1）に替えてコバルト溶液（27）を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、粉末状の触媒（27）356mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は19.2gであった。

[0361] 触媒（27）の粉末X線回折スペクトルを図53に示す。

[0362] 触媒（27）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（27）のBET比表面積を表1に示す。

[0363] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（1）95mgに替えて触媒（27）95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（27）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0364] 測定結果を図54に示す。触媒（27）は、酸素還元開始電位が0.94V（vs. RHE）、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.096mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0365] [実施例 28]

1. 触媒の製造

ナフィオン (N A F I O N (登録商標)) 溶液を用いなかったこと以外は実施例 27 と同様の操作を行い、粉末状の触媒 (28) 306 mg を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は 10.3 g であった。

[0366] 触媒 (28) の粉末 X 線回折スペクトルを図 55 に示す。

[0367] 触媒 (28) を構成する各元素の割合 (原子数の比) および触媒 (28) の B E T 比表面積を表 1 に示す。

[0368] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 95 mg に替えて触媒 (28) 95 mg を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、燃料電池用電極 (28) を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0369] 測定結果を図 56 に示す。触媒 (28) は、酸素還元開始電位が 0.89 V (v s. R H E)、酸素還元電流密度が、0.80 V で 0.083 mA / c m<sup>2</sup> であった。

[0370] [実施例 29]

1. 触媒の製造

ビーカーに、酢酸 128 ml を入れ、これを攪拌しながらマンガ (I I I) アセチルアセトナート 6.20 g (17.59 mmol) を加え、マンガ (I I I) 溶液 (29) を調製した。

[0371] スズ溶液 (1) に替えてマンガ (I I I) 溶液 (29) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、粉末状の触媒 (29) 292 mg を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は 10.5 g であった。

[0372] 触媒 (29) の粉末 X 線回折スペクトルを図 57 に示す。

[0373] 触媒 (29) を構成する各元素の割合 (原子数の比) および触媒 (29) の B E T 比表面積を表 1 に示す。

[0374] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 95 mg に替えて触媒 (29) 95 mg を用いた以外は実施例

1と同様の方法により、燃料電池用電極(29)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0375] 測定結果を図58に示す。触媒(29)は、酸素還元開始電位が1.02 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 Vで0.155 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0376] [実施例30]

1. 触媒の製造

ナフィオン(NAFION(登録商標))溶液を用いなかったこと以外は実施例29と同様の操作を行い、粉末状の触媒(30)315 mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は9.76 gであった。

[0377] 触媒(30)の粉末X線回折スペクトルを図59に示す。

[0378] 触媒(30)を構成する各元素の割合(原子数の比)および触媒(30)のBET比表面積を表1に示す。

[0379] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1)95 mgに替えて触媒(30)95 mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(30)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0380] 測定結果を図60に示す。触媒(30)は、酸素還元開始電位が0.87 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 Vで0.052 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0381] [実施例31]

1. 触媒の製造

ビーカーに、酢酸128 mlを入れ、これを攪拌しながらストロンチウムビスアセチルアセトナート5.03 g(17.59 mmol)を加え、ストロンチウム溶液(31)を調製した。

[0382] スズ溶液(1)に替えてストロンチウム溶液(31)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、粉末状の触媒(31)340 mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は10.6 gであった。

[0383] 触媒（31）の粉末X線回折スペクトルを図61に示す。

[0384] 触媒（31）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（31）のBET比表面積を表1に示す。

[0385] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（1）95mgに替えて触媒（31）95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（31）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0386] 測定結果を図62に示す。触媒（31）は、酸素還元開始電位が1.03V（vs. RHE）、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.061mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0387] [実施例32]

1. 触媒の製造

ナフィオン（NAFION（登録商標））溶液を用いなかったこと以外は実施例31と同様の操作を行い、粉末状の触媒（32）337mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は10.0gであった。

[0388] 触媒（32）の粉末X線回折スペクトルを図63に示す。

[0389] 触媒（32）を構成する各元素の割合（原子数の比）および触媒（32）のBET比表面積を表1に示す。

[0390] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（1）95mgに替えて触媒（32）95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（32）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0391] 測定結果を図64に示す。触媒（32）は、酸素還元開始電位が0.90V（vs. RHE）、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.038mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0392] [実施例33]

1. 触媒の製造

ビーカーに、メタノール100mlを入れ、これを攪拌しながら二塩化銅

5. 50 g (40.9 mmol)、5%ナフィオン (NAFION (登録商標)) 溶液 (DE521、デュポン社) 25 ml、酢酸鉄 (II) 711 mg (4.09 mmol) を順次加えた。得られた溶液にピラジンカルボン酸 15.23 g (121.6 mmol) を少量ずつ加えた後、3時間の攪拌を行い触媒前駆体溶液 (33) を得た。なおこの攪拌中に、時間の経過とともに沈殿物が生じた。

[0393] ロータリーエバポレーターを用い、窒素雰囲気下の減圧下で、ホットスターラーの温度を約100°Cに設定し、前記触媒前駆体溶液 (33) を加熱かつ攪拌しながら、溶媒をゆっくり蒸発させ、さらに窒素気流下、300°Cで1時間の加熱を行うことにより、塩化物残渣などを除去し、室温まで放冷後、自動乳鉢で30分間すり潰して6.52 gの焼成用粉末 (33) を得た。

[0394] 3.6 gの前記焼成用粉末 (33) を、ロータリーキルン炉に水素ガスを4体積%含む窒素ガスを20 ml/分の速度で流しながら、昇温速度10°C/分で950°Cまで加熱し、950°Cで1.5時間焼成し、自然冷却することにより、粉末状の触媒 (33) 724 mgを得た。

[0395] 触媒 (33) の粉末X線回折スペクトルを図65に示す。

[0396] 触媒 (33) を構成する各金属元素の割合 (原子数の比) および触媒 (33) のBET比表面積を表1に示す。

[0397] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 95 mgに替えて触媒 (33) 95 mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極 (33) を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0398] 測定結果を図66に示す。触媒 (33) は、酸素還元開始電位が0.97 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 Vで2.088 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0399] [実施例34]

2 gの前記焼成用粉末 (33) を、ロータリーキルン炉に水素ガスを4体積%含む窒素ガスを125 ml/分の速度で流しながら、昇温速度10°C/

分で1050℃まで加熱し、1050℃で1.5時間焼成し、自然冷却することにより、粉末状の触媒(34)778mgを得た。

[0400] 触媒(34)の粉末X線回折スペクトルを図67に示す。

[0401] 触媒(34)を構成する各金属元素の割合(原子数の比)および触媒(34)のBET比表面積を表1に示す。

[0402] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1)95mgに替えて触媒(34)95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(34)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0403] 測定結果を図68に示す。触媒(34)は、酸素還元開始電位が0.90V(vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.246mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0404] [実施例35]

1. 触媒の製造

塩化銅の代わりに二塩化銅1.37g(10.2mmol)、三塩化スズ1.94g(10.2mmol)を用い、5%ナフィオン(NAFION(登録商標))溶液(DE521、デュポン社)の量を12.5mlに変更したこと以外は実施例9と同様の操作を行い、粉末状の触媒(35)337mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は4.68gであった。

[0405] 触媒(35)の粉末X線回折スペクトルを図69に示す。

[0406] 触媒(35)を構成する各金属元素の割合(原子数の比)および触媒(35)のBET比表面積を表1-1に示す。

[0407] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1)95mgに替えて触媒(35)95mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(35)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0408] 測定結果を図70に示す。触媒(35)は、酸素還元開始電位が0.95

V (v s. R H E) 、酸素還元電流密度が、0. 80 Vで1. 314 mA /  
c m<sup>2</sup>であった。

[0409] [実施例36]

1. 触媒の製造

二塩化銅の量を1. 81 g (13. 5 mmol) に変更し、三塩化スズの量を1. 28 g (6. 75 mmol) に変更したこと以外は実施例35と同様の操作を行い、粉末状の触媒(36) 327 mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は3. 73 gであった。

[0410] 触媒(36)の粉末X線回折スペクトルを図71に示す。

[0411] 触媒(36)を構成する各金属元素の割合(原子数の比)および触媒(36)のBET比表面積を表1-1に示す。

[0412] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1) 95 mgに替えて触媒(36) 95 mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(36)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0413] 測定結果を図72に示す。触媒(36)は、酸素還元開始電位が0. 95 V (v s. R H E) 、酸素還元電流密度が、0. 80 Vで1. 280 mA /  
c m<sup>2</sup>であった。

[0414] [実施例37]

1. 触媒の製造

二塩化銅の量を0. 907 g (6. 75 mmol) に変更し、三塩化スズの量を2. 56 g (13. 5 mmol) に変更したこと以外は実施例35と同様の操作を行い、粉末状の触媒(37) 275 mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は5. 10 gであった。

[0415] 触媒(37)の粉末X線回折スペクトルを図73に示す。

[0416] 触媒(37)を構成する各金属元素の割合(原子数の比)および触媒(37)のBET比表面積を表1-1に示す。

[0417] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 95 mg に替えて触媒 (37) 95 mg を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、燃料電池用電極 (37) を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0418] 測定結果を図 74 に示す。触媒 (37) は、酸素還元開始電位が 0.96 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 V で 1.224 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0419] [実施例 38]

#### 1. 触媒の製造

塩化銅の代わりに二塩化銅 1.37 g (10.2 mmol)、四塩化チタン 1.94 g (10.2 mmol) を用い、5% ナフイオン (NAFION (登録商標)) 溶液 (DE521、デュポン社) の量を 12.5 ml に変更したこと以外は実施例 9 と同様の操作を行い、粉末状の触媒 (38) 426 mg を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末 (33) の重量は 3.52 g であった。

[0420] 触媒 (38) の粉末 X 線回折スペクトルを図 75 に示す。

[0421] 触媒 (38) を構成する各金属元素の割合 (原子数の比) および触媒 (38) の BET 比表面積を表 1-1 に示す。

[0422] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 95 mg に替えて触媒 (38) 95 mg を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、燃料電池用電極 (38) を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0423] 測定結果を図 76 に示す。触媒 (38) は、酸素還元開始電位が 1.00 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 V で 1.201 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0424] [実施例 39]

#### 1. 触媒の製造

四塩化チタンの量を 1.28 g (6.75 mmol) に変更し、二塩化銅の量を 1.81 g (13.5 mmol) に変更したこと以外は実施例 38 と

同様の操作を行い、粉末状の触媒（39）425 mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末（39）の重量は3.57 gであった。

[0425] 触媒（39）の粉末X線回折スペクトルを図77に示す。

[0426] 触媒（39）を構成する各金属元素の割合（原子数の比）および触媒（39）のBET比表面積を表1-1に示す。

[0427] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（1）95 mgに替えて触媒（39）95 mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（39）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0428] 測定結果を図78に示す。触媒（39）は、酸素還元開始電位が1.00 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 Vで1.345 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0429] [実施例40]

1. 触媒の製造

実施例39における焼成用粉末（39）の製造過程と同様の操作を行い、3.57 gの焼成用粉末（40）を得た。

[0430] 1.8 gの前記焼成用粉末（40）を、ロータリーキルン炉に水素ガスを4体積%含む窒素ガスを20 ml/分の速度で流しながら、昇温速度10°C/分で950°Cまで加熱し、950°Cで1.5時間焼成し、自然冷却することにより、粉末状の触媒（40）545 mgを得た。

[0431] 触媒（40）の粉末X線回折スペクトルを図79に示す。

[0432] 触媒（40）を構成する各金属元素の割合（原子数の比）および触媒（40）のBET比表面積を表1-1に示す。

[0433] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（1）95 mgに替えて触媒（40）95 mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（40）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0434] 測定結果を図80に示す。触媒（40）は、酸素還元開始電位が0.95

V (v s. R H E) 、酸素還元電流密度が、0. 80 Vで1. 328 mA /  
c m<sup>2</sup>であった。

[0435] [実施例41]

1. 触媒の製造

四塩化チタンの量を0. 388 g (2. 04 mmol) に変更し、二塩化銅の量を0. 475 g (18. 4 mmol) に変更したこと以外は実施例38と同様の操作を行い、粉末状の触媒(41) 313 mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末(41)の重量は3. 39 gであった。

[0436] 触媒(41)の粉末X線回折スペクトルを図81に示す。

[0437] 触媒(41)を構成する各金属元素の割合(原子数の比)および触媒(41)のBET比表面積を表1-1に示す。

[0438] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1) 95 mgに替えて触媒(41) 95 mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(41)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0439] 測定結果を図82に示す。触媒(41)は、酸素還元開始電位が0. 98 V (v s. R H E) 、酸素還元電流密度が、0. 80 Vで1. 530 mA /  
c m<sup>2</sup>であった。

[0440] [実施例42]

ビーカーに、酢酸8 mlを入れ、これを攪拌しながらアセチルアセトン2. 60 g (25. 9 mmol) と、ジルコニアブトキシド7. 94 g (17. 6 mmol) を加え、ジルコニウム溶液(42)を調製した。

[0441] ビーカーに、水70 ml、エタノール60 ml、および酢酸70 mlを入れ、ここにピラジンカルボン酸8. 74 g (70. 4 mmol) および5% ナフィオン(NAFION (登録商標)) 溶液(DE521、デュポン社) 10 mlを加えて、超音波洗浄器を用いた超音波の照射により完全に溶解させた。得られた溶液に、これを攪拌しながら、酢酸鉄(II) 290 mg (1. 67 mmol) を少量ずつ加えて10分程かけて溶解させた。次に温度

を室温に保ちながら、かつ攪拌しながら、上記のジルコニウム溶液（４２）を１０分間かけて滴下し、溶液Ａを得た。

[0442] ビーカーに、メタノール５０ｍｌを入れ、これを攪拌しながら、二塩化銅２．７５ｇ（２０．４ｍｍｏｌ）、５％ナフィオン（ＮＡＦＩＯＮ（登録商標））溶液（ＤＥ５２１、デュポン社）１２．５ｍｌ、酢酸鉄（Ⅲ）３５５ｍｇ（２．０４ｍｍｏｌ）を加えた。得られた溶液に、これを攪拌しながら、ピラジンカルボン酸７．６１ｇ（６０．８ｍｍｏｌ）を少量ずつ加え、溶液Ｂを得た。

[0443] 溶液Ａに溶液Ｂを滴下した後、３時間の攪拌を行い、触媒前駆体溶液（４２）を得た。

[0444] ロータリーエバポレーターを用い、窒素雰囲気下の減圧下で、ホットスターラーの温度を約１００℃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物残渣を自動乳鉢で３０分間すり潰して、７．７９ｇの焼成用粉末（４２）を得た。

[0445] 焼成用粉末（１）を焼成用粉末（４２）（１．２ｇ）に変更したこと以外は実施例１と同様の操作を行い、粉末状の触媒（４２）６４１ｍｇを得た。

[0446] 触媒（４２）の粉末Ｘ線回折スペクトルを図８３に示す。

[0447] 触媒（４２）を構成する各金属元素の割合（原子数の比）および触媒（４２）のＢＥＴ比表面積を表１－１に示す。

[0448] ２．燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（１）９５ｍｇに替えて触媒（４２）９５ｍｇを用いた以外は実施例１と同様の方法により、燃料電池用電極（４２）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0449] 測定結果を図８４に示す。触媒（４２）は、酸素還元開始電位が０．９５Ｖ（vs．ＲＨＥ）、酸素還元電流密度が、０．８０Ｖで０．９５７ｍＡ／ $\text{cm}^2$ であった。

[0450] [実施例４３]

ビーカーに、酢酸 8 ml を入れ、これを攪拌しながらアセチルアセトン 1.30 g (13.0 mmol) と、ジルコニアブトキシド 3.92 g (10.2 mmol) を加え、ジルコニウム溶液 (43) を調製した。

[0451] ビーカーに、水 70 ml、エタノール 60 ml、および酢酸 70 ml を入れ、ここにピラジンカルボン酸 4.37 g (35.2 mmol) および 5% ナフィオン (NAFION (登録商標)) 溶液 (DE521、デュポン社) 5.0 ml を加えて、超音波洗浄器を用いた超音波の照射により完全に溶解させた。得られた溶液に、これを攪拌しながら、酢酸鉄 (II) 145 mg (0.835 mmol) を少量ずつ加えて 10 分程かけて溶解させた。次に温度を室温に保ちながら、かつ攪拌しながら、上記のジルコニウム溶液 (43) を 10 分間かけて滴下し、溶液 A を得た。

[0452] ビーカーに、メタノール 50 ml を入れ、これを攪拌しながら、二塩化銅 2.75 g (20.4 mmol)、5% ナフィオン (NAFION (登録商標)) 溶液 (DE521、デュポン社) 12.5 ml、酢酸鉄 (II) 355 mg (2.04 mmol) を加えた。得られた溶液に、これを攪拌しながら、ピラジンカルボン酸 7.61 g (60.8 mmol) を少量ずつ加え、溶液 B を得た。

[0453] 溶液 A に溶液 B を滴下した後、3 時間の攪拌を行い、触媒前駆体溶液 (43) を得た。なお、3 時間の攪拌の際、時間の経過と共に沈殿物が析出した。

[0454] 触媒前駆体溶液 (42) を触媒前駆体溶液 (43) に変更したこと以外は実施例 42 と同様の操作を行い、粉末状の触媒 (43) 624 mg を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末 (43) の重量は 5.34 g であった。

[0455] 触媒 (43) の粉末 X 線回折スペクトルを図 85 に示す。

[0456] 触媒 (43) を構成する各金属元素の割合 (原子数の比) および触媒 (43) の BET 比表面積を表 1-1 に示す。

[0457] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 95 mg に替えて触媒 (43) 95 mg を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、燃料電池用電極 (43) を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0458] 測定結果を図 86 に示す。触媒 (43) は、酸素還元開始電位が 0.94 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 V で 1.298 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0459] [実施例 44]

#### 1. 触媒の製造

塩化銅の代わりに四塩化チタン 1.94 g (10.2 mmol)、三塩化スズ 1.94 g (10.2 mmol) を用い、5% ナフィオン (NAFION (登録商標)) 溶液 (DE521、デュポン社) の量を 12.5 ml に変更したこと以外は実施例 9 と同様の操作を行い、粉末状の触媒 (44) 358 mg を得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末 (44) の重量は 5.00 g であった。

[0460] 触媒 (44) の粉末 X 線回折スペクトルを図 87 に示す。

[0461] 触媒 (44) を構成する各金属元素の割合 (原子数の比) および触媒 (44) の BET 比表面積を表 1-1 に示す。

[0462] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 95 mg に替えて触媒 (44) 95 mg を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、燃料電池用電極 (44) を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0463] 測定結果を図 88 に示す。触媒 (44) は、酸素還元開始電位が 1.00 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 V で 0.631 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0464] [実施例 45]

#### 1. 触媒の製造

塩化銅の代わりに二塩化銅 1.37 g (10.2 mmol)、五塩化タンタル 5.66 g (10.2 mmol) を用い、5% ナフィオン (NAFION

N（登録商標）溶液（DE 5 2 1、デュポン社）の量を12.5 mlに変更したこと以外は実施例9と同様の操作を行い、粉末状の触媒（45）714 mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末の重量は7.16 gであった。

[0465] 触媒（45）の粉末X線回折スペクトルを図89に示す。

[0466] 触媒（45）を構成する各金属元素の割合（原子数の比）および触媒（45）のBET比表面積を表1-1に示す。

[0467] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（1）95 mgに替えて触媒（45）95 mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（45）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0468] 測定結果を図90に示す。触媒（45）は、酸素還元開始電位が0.95 V（vs. RHE）、酸素還元電流密度が、0.80 Vで0.628 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0469] [実施例46]

1. 触媒の製造

二塩化銅の量を1.81 g（13.5 mmol）に変更し、五塩化タantalの量を2.42 g（6.45 mmol）に変更したこと以外は実施例45と同様の操作を行い、粉末状の触媒（46）628 mgを得た。なお、この過程で得られた焼成用粉末（46）の重量は4.27 gであった。

[0470] 触媒（46）の粉末X線回折スペクトルを図91に示す。

[0471] 触媒（46）を構成する各金属元素の割合（原子数の比）および触媒（46）のBET比表面積を表1-1に示す。

[0472] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（1）95 mgに替えて触媒（46）95 mgを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（46）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0473] 測定結果を図92に示す。触媒（46）は、酸素還元開始電位が0.93

V (v s. R H E)、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.884 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0474] [比較例1]

#### 1. 触媒の製造

チタンテトライソプロポキシド（純正化学（株）製）9.37gおよびアセチルアセトン（純正化学）5.12gを、エタノール15mLおよび酢酸5mLの混合液に加え、室温で攪拌しながらチタン溶液を調製した。また、エチレングリコール8.30gおよび酢酸鉄（Aldrich社製）0.582gを純水20mLに加え、室温で攪拌して完全に溶解させてエチレングリコール溶液を調製した。チタン溶液をエチレングリコール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、窒素雰囲気下の減圧下で、ホットスターラーの温度を約100℃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、焼成用粉末を得た。

[0475] この粉末を管状炉に入れ、水素ガスを4体積%含む窒素ガスの雰囲気下で昇温速度10℃/minで890℃まで加熱し、890℃で1時間保持し、自然冷却することにより粉末状の触媒（c1）を得た。

[0476] 触媒（c1）を構成する各元素の割合（原子数の比）は、Ti:Fe:C:N:O=0.96:0.04:0.96:0.01:1.04であった。

[0477] また、触媒（c1）のBET比表面積は77m<sup>2</sup>/gであった。

[0478] これら結果を表2にも示した。

[0479] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒（1）0.095gに替えて触媒（c1）0.095gを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極（c1）を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0480] 測定結果を図93及び表2に示す。触媒（c1）は、酸素還元開始電位が0.62V (v s. R H E)、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.00

0 mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0481] [比較例 2]

1. 触媒の製造

エチレングリコールに替えてシュウ酸 12.05 g を用いた以外は比較例 1 と同様の操作を行い、粉末状の触媒 (c 2) を得た。

[0482] 触媒 (c 2) を構成する各元素の割合 (原子数の比) は、Ti : Fe : C : N : O = 0.96 : 0.04 : 0.94 : 0.02 : 0.89 であった。

[0483] また、触媒 (c 2) の BET 比表面積は 3.6 m<sup>2</sup>/g であった。

[0484] これら結果を表 2 にも示す。

[0485] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 0.095 g に替えて触媒 (c 2) 0.095 g を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、燃料電池用電極 (c 2) を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0486] 測定結果を図 9 4 及び表 2 に示す。触媒 (c 2) は、酸素還元開始電位が 0.64 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80 V で 0.000 mA/cm<sup>2</sup> であった。

[0487] [比較例 3]

1. 触媒の製造

エチレングリコールに替えてグリコール酸 10.18 g を用いた以外は比較例 1 と同様の操作を行い、粉末状の触媒 (c 3) を得た。

[0488] 触媒 (c 3) を構成する各元素の割合 (原子数の比) は、Ti : Fe : C : N : O = 0.95 : 0.05 : 0.96 : 0.01 : 1.02 であった。

[0489] また、触媒 (c 3) の BET 比表面積は 229 m<sup>2</sup>/g であった。

[0490] これら結果を表 2 にも示す。

[0491] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 0.095 g に替えて触媒 (c 3) 0.095 g を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、燃料電池用電極 (c 3) を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0492] 測定結果を図95及び表2に示す。触媒(c3)は、酸素還元開始電位が0.76V(vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.000mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0493] [比較例4]

1. 触媒の製造

酸化チタン(アナターゼ型、100m<sup>2</sup>/g)を管状炉に入れ、水素ガスを4体積%含む窒素ガスの雰囲気下で昇温速度10°C/minで900°Cまで加熱し、900°Cで1時間保持し、自然冷却することにより粉末状の触媒(c4)を得た。

[0494] 触媒(c4)を構成する各元素の割合(原子数の比)は、Ti:O=1:1.8であった。

[0495] また、触媒(c4)のBET比表面積は9.4m<sup>2</sup>/gであった。

[0496] これら結果を表2にも示す。

[0497] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒(1)0.095gに替えて触媒(c4)0.095gを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極(c4)を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0498] 測定結果を図96及び表2に示す。触媒(c4)は、酸素還元開始電位が0.47V(vs. RHE)、酸素還元電流密度が、0.80Vで0.000mA/cm<sup>2</sup>であった。

[0499] [比較例5]

1. 触媒の製造

酸化チタン(アナターゼ型、100m<sup>2</sup>/g)2gとカーボンブラック(キャボット社製 VULCAN(登録商標) XC72)0.75gを乳鉢中でよく混合し、管状炉に入れ、水素ガスを4体積%含む窒素ガスの雰囲気下で昇温速度10°C/minで1700°Cまで加熱し、1700°Cで3時間保持し、自然冷却することにより粉末状の触媒(c5)を得た。

[0500] 触媒(c5)を構成する各元素の割合(原子数の比)は、Ti:C:N:

O = 1 : 0.52 : 0.48 : 0.01であった。

[0501] また、触媒 (c 5) のBET比表面積は $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0502] これら結果を表2にも示す。

[0503] 2. 燃料電池用電極の製造および酸素還元能の評価

触媒 (1) 0.095 gに替えて触媒 (c 5) 0.095 gを用いた以外は実施例1と同様の方法により、燃料電池用電極 (c 5) を作製し、その酸素還元能を評価した。

[0504] 測定結果を図97及び表2に示す。触媒 (c 5) は、酸素還元開始電位が $0.55 \text{ V (vs. RHE)}$ 、酸素還元電流密度が、 $0.80 \text{ V}$ で $0.000 \text{ mA}/\text{cm}^2$ であった。

[0505]

[表1]

表1

	原子数の比									BET比表面積 (g/m <sup>2</sup> )	酸素還元 開始電位 / V vs RHE	酸素還元 電流密度 @0.80V (mA/cm <sup>2</sup> )	
	M1			C	N	O	B	P	S				F
	M11		M12(Fe)										
実施例1	Sn	0.91	0.09	1.80	0.17	0.35			0.0036	0.0002	133.3	0.95	0.513
実施例2	Sn	0.92	0.08	1.90	0.14	0.32					127.1	0.93	0.476
実施例3	Sn	1.00	0.00	2.65	0.24	0.49			0.0010	0.0003	114.1	0.85	0.016
実施例4	Sn	1.00	0.00	2.47	0.24	0.46					161.8	0.79	0.002
実施例5	Sn	0.89	0.11	4.46	0.46	0.92			0.0089	0.0268	162.1	0.94	1.070
実施例6	Sn	0.91	0.09	1.88	0.14	0.32					124.2	0.95	0.453
実施例7	Sn	0.88	0.12	6.25	1.04	2.34			0.0316	0.0010	408.6	0.95	0.368
実施例8	Sn	0.90	0.10	6.72	1.50	3.04					273.4	0.93	0.133
実施例9	Cu	0.94	0.06	2.01	0.19	0.37			0.0019	0.0038	213.0	0.97	2.027
実施例10	Cu	0.92	0.08	2.43	0.23	0.91	0.0294			0.0037	203.8	0.96	1.047
実施例11	Cu	0.92	0.08	2.34	0.22	0.61		0.0193		0.0055	136.8	0.93	0.949
実施例12	Cu	0.94	0.06	1.86	0.20	0.59					140.5	0.92	1.362
実施例13	Ce	0.94	0.06	3.32	0.30	0.92			0.0075	0.0038	91.6	1.03	0.717
実施例14	Ce	0.81	0.19	4.32	0.02	0.76					125.1	0.95	0.218
実施例15	Al	0.94	0.06	1.79	0.10	0.46			0.0036	0.1160	401.3	1.03	0.994
実施例16	Al	0.97	0.03	1.95	0.15	0.78					149.9	0.83	0.060
実施例17	W	0.88	0.12	1.29	0.06	0.18			0.0026	0.0009	34.3	0.83	0.012
実施例18	W	0.91	0.09	6.76	0.24	1.85					47.3	0.78	0.004
実施例19	Y	0.86	0.14	4.09	0.42	1.16			0.0034	0.7845	119.4	0.90	0.385
実施例20	Y	0.86	0.14	4.58	0.03	0.66					209.6	0.92	0.134
実施例21	Ni	0.90	0.10	3.61	0.27	0.32			0.0117	0.0018	271.5	0.87	0.025
実施例22	Ni	0.90	0.10	5.02	0.33	0.28					199.5	0.86	0.016
実施例23	Cr	0.93	0.07	6.64	1.04	1.66			0.0139	0.0019	304.1	1.01	0.337
実施例24	Cr	0.93	0.07	3.60	0.16	0.35					218.5	0.85	0.076
実施例25	Fe	1.00	0.00	5.52	0.22	0.76			0.0150	0.0040	183.5	0.93	0.634
実施例26	Fe	1.00	0.00	5.19	0.17	0.39					264	0.92	0.279
実施例27	Co	0.97	0.03	3.01	0.06	0.28			0.0087	0.0006	146.4	0.94	0.096
実施例28	Co	0.91	0.09	7.46	0.13	0.29					196.3	0.89	0.083
実施例29	Mn	0.92	0.08	3.83	0.14	0.94			0.0119	0.6982	151.1	1.02	0.155
実施例30	Mn	0.91	0.09	5.91	0.13	1.41					156.8	0.87	0.052
実施例31	Sr	0.88	0.12	3.33	0.07	1.30			0.0133	0.8416	83.6	1.03	0.061
実施例32	Sr	0.86	0.14	4.46	0.45	1.34					27	0.90	0.038
実施例33	Cu	0.91	0.09	—	—	—	—	—	—	—	213.8	0.97	2.088
実施例34	Cu	0.91	0.09	—	—	—	—	—	—	—	135.1	0.90	0.246

—:未測定

[0506] [表2]

表1-1

	原子数の比					BET比表面積 (g/m <sup>2</sup> )	酸素還元 開始電位 / V vs RHE	酸素還元 電流密度 @0.80V		
	M1			M2						
	M11		M12(Fe)							
実施例35	Cu	0.45	Sn	0.45	0.10		294.1	0.95	1.314	
実施例36	Cu	0.60	Sn	0.30	0.10		254.9	0.95	1.280	
実施例37	Cu	0.30	Sn	0.60	0.10		310.7	0.96	1.224	
実施例38	Cu	0.45			0.10	Ti	0.45	239.9	1.00	1.201
実施例39	Cu	0.60			0.10	Ti	0.30	268.2	1.00	1.345
実施例40	Cu	0.60			0.10	Ti	0.30	271.3	0.95	1.328
実施例41	Cu	0.82			0.09	Ti	0.09	301.4	0.98	1.530
実施例42	Cu	0.45			0.10	Ti	0.45	124.5	0.95	0.957
実施例43	Cu	0.60			0.10	Zr	0.30	139.3	0.94	1.298
実施例44	Sn	0.45			0.10	Ti	0.45	311.1	1.00	0.631
実施例45	Cu	0.45			0.10	Ta	0.45	144.7	0.95	0.628
実施例46	Cu	0.60			0.10	Ta	0.30	122.7	0.93	0.884

[0507] [表3]

表2

	原子数の比					BET比表面積 (g/m <sup>2</sup> )	酸素還元 開始電位	酸素還元 電流密度
	Ti	Fe	C	N	O			
比較例1	0.96	0.04	0.96	0.01	1.04	77.0	0.62	0.000
比較例2	0.96	0.04	0.94	0.02	0.99	3.6	0.64	0.000
比較例3	0.95	0.05	0.96	0.01	1.02	229.0	0.76	0.000
比較例4	1				1.80	9.4	0.47	0.000
比較例5	1		0.52	0.48	0.01	1.8	0.55	0.000

## 請求の範囲

- [請求項1]           少なくとも金属化合物（１）と、窒素含有有機化合物（２）と、溶媒と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
- 工程（２）で得られた固形分残渣を500～1100℃の温度で熱処理して電極触媒を得る工程（３）
- を含み、
- 前記金属化合物（１）の一部または全部が、金属元素としてアルミニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ストロンチウム、イットリウム、スズ、タングステンおよびセリウムから選ばれる金属元素M1を含有する化合物であり、
- 前記工程（１）で用いられる成分のうち溶媒以外の少なくとも1つの成分が酸素原子を有することを特徴とする燃料電池用電極触媒の製造方法。
- [請求項2]           前記工程（１）において、ホウ素、リンおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素Aならびにフッ素を含有する化合物（３）をさらに混合することを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。
- [請求項3]           前記化合物（３）が、フッ素を含有するホウ酸誘導体、フッ素を含有するスルホン酸誘導体およびフッ素を含有するリン酸誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。
- [請求項4]           前記工程（１）において、前記金属化合物（１）の溶液と、前記窒素含有有機化合物（２）とを混合することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。
- [請求項5]           前記工程（１）において、ジケトン構造を有する化合物からなる沈殿抑制剤をさらに混合することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

- [請求項6] 前記金属化合物（１）が、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属有機酸塩、金属酸ハロゲン化物、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、金属過ハロゲン酸塩、金属次亜ハロゲン酸塩および金属錯体からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。
- [請求項7] 前記窒素含有有機化合物（２）が、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、およびニトロソ基、ならびにピロール環、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、およびピラジン環から選ばれる１種類以上を分子中に有することを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。
- [請求項8] 前記窒素含有有機化合物（２）が、水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、酸ハライド基、スルホ基、リン酸基、ケトン基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる１種類以上を分子中に有することを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。
- [請求項9] 前記工程（３）において、前記固形分残渣を、水素ガスを０．０１体積％以上１０体積％以下含む雰囲気中で熱処理することを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。
- [請求項10] 請求項１～９のいずれかに記載の製造方法で得られる燃料電池用電極触媒。
- [請求項11] 請求項１０に記載の燃料電池用電極触媒を含むことを特徴とする燃料電池用触媒層。
- [請求項12] 請求項１１に記載の燃料電池用触媒層と多孔質支持層とを有することを特徴とする電極。
- [請求項13] カソードとアノードと前記カソードおよび前記アノードの間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体であって、前記カソードおよ

び／または前記アノードが請求項 1 2 に記載の電極であることを特徴とする膜電極接合体。

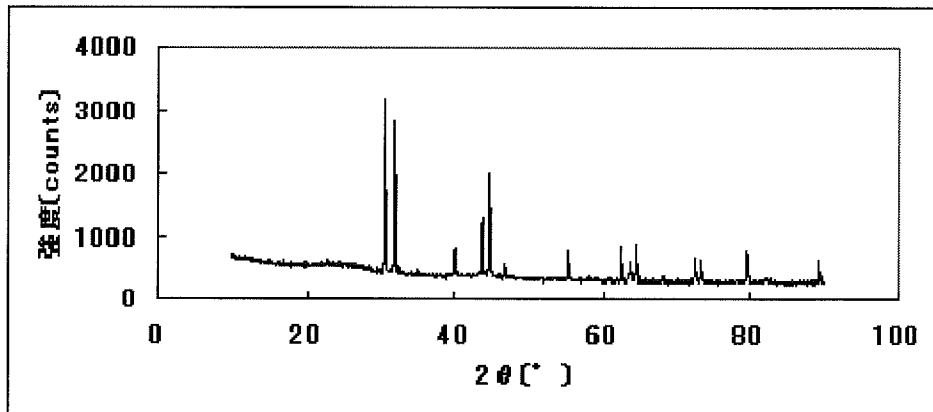
[請求項14] 請求項 1 3 に記載の膜電極接合体を備えることを特徴とする燃料電池。

[請求項15] 固体高分子型燃料電池であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の燃料電池。

[請求項16] 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する物品であって、請求項 1 4 または 1 5 に記載の燃料電池を備えることを特徴とする物品。

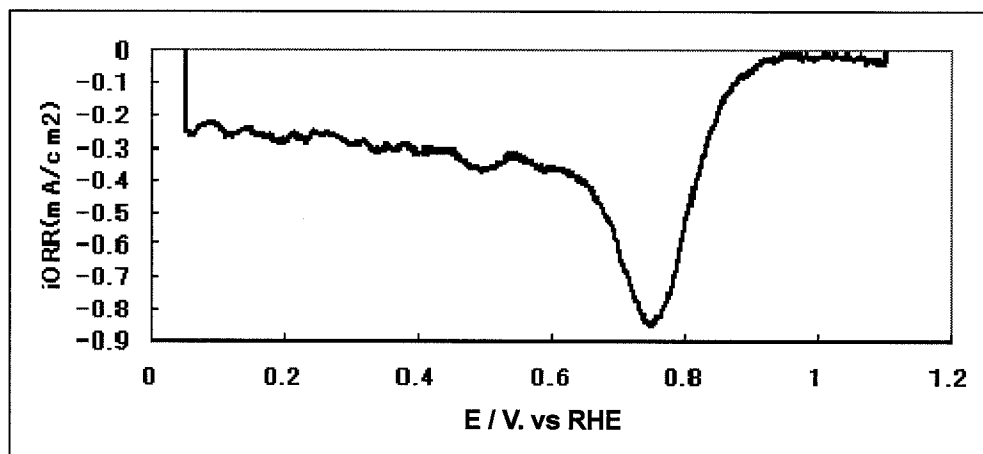
[図1]

(触媒1)



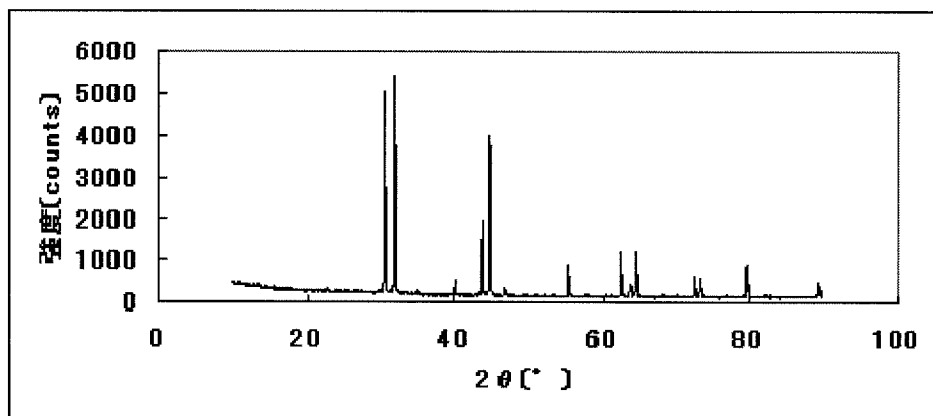
[図2]

(触媒1)



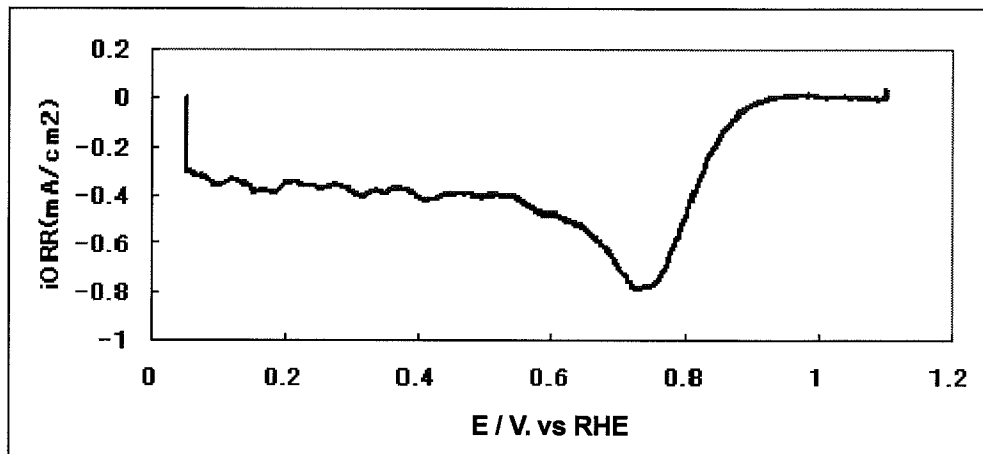
[図3]

(触媒2)



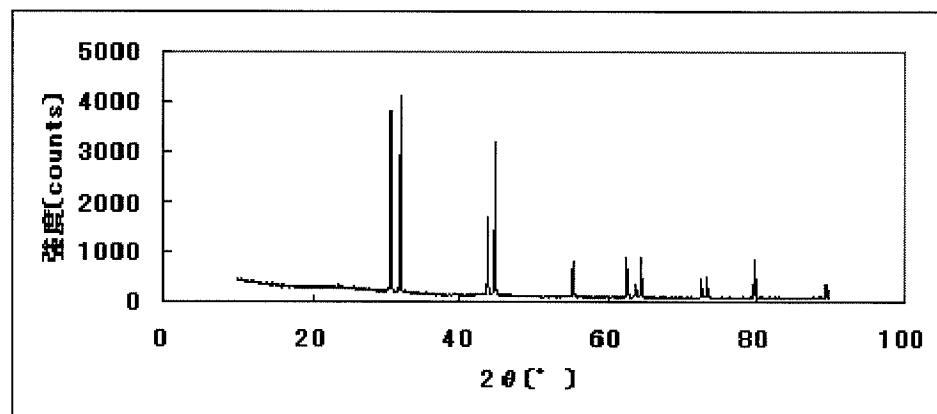
[図4]

(触媒 2)



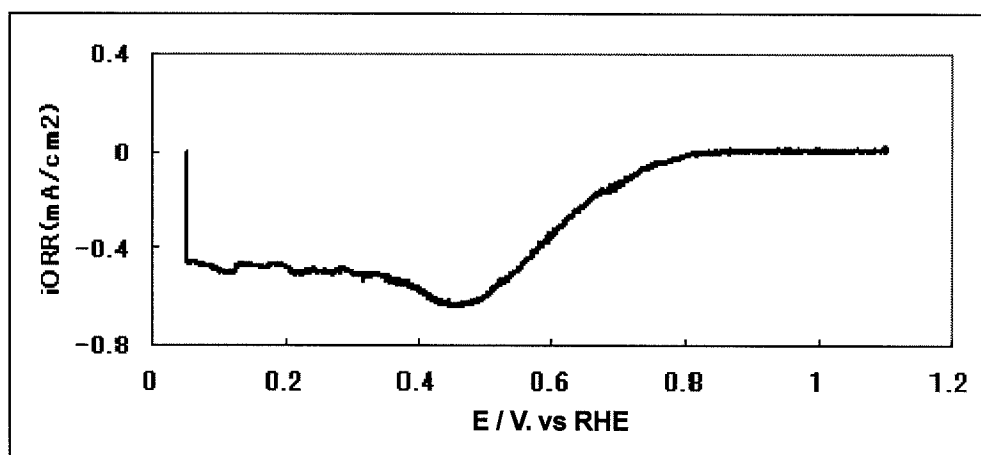
[図5]

(触媒 3)



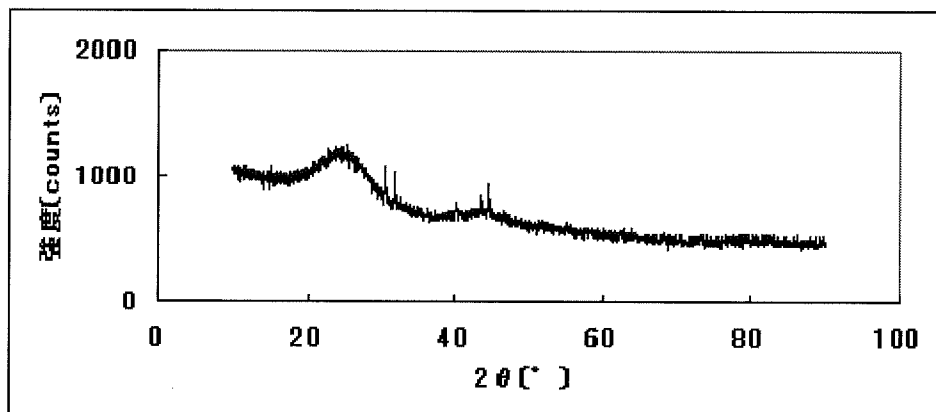
[図6]

(触媒 3)



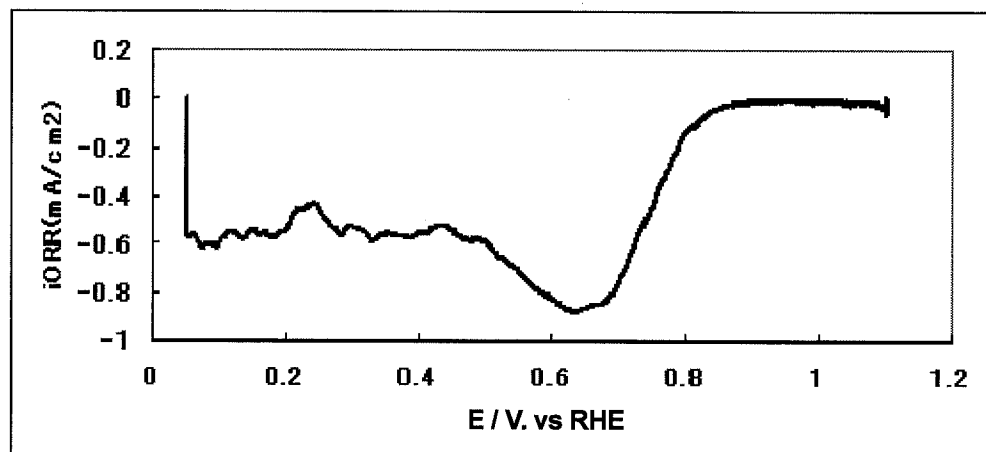
[図7]

(触媒4)



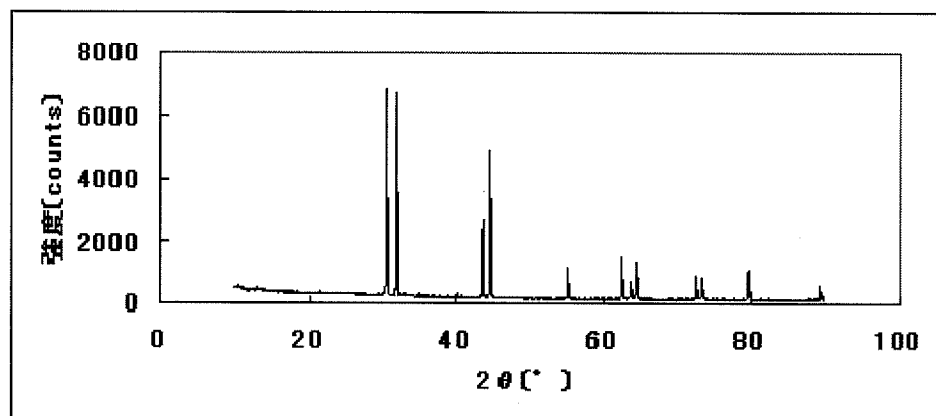
[図8]

(触媒4)



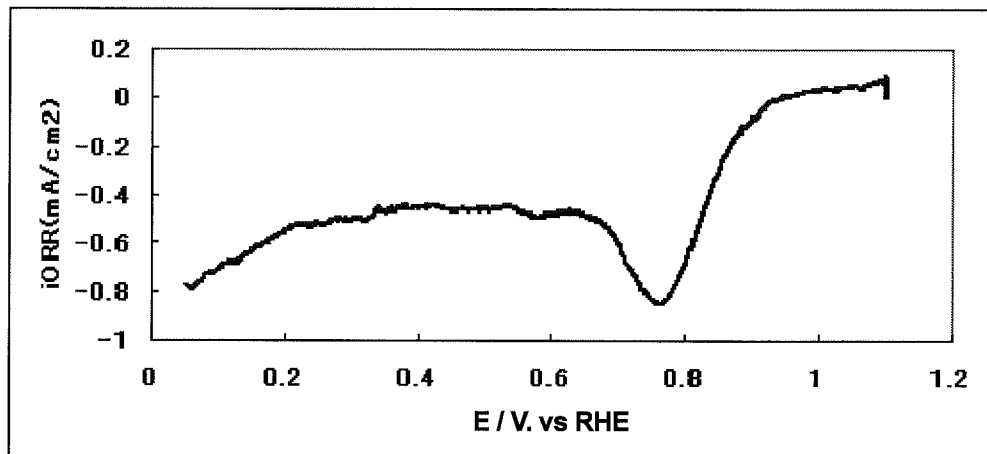
[図9]

(触媒5)



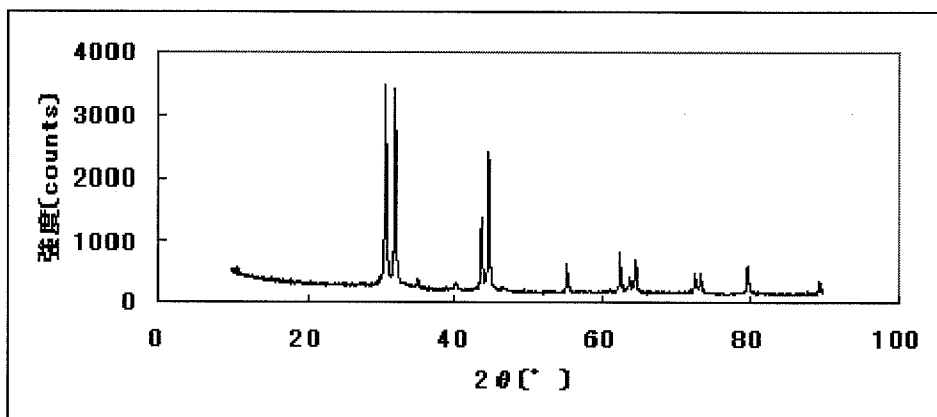
[图10]

(触媒5)



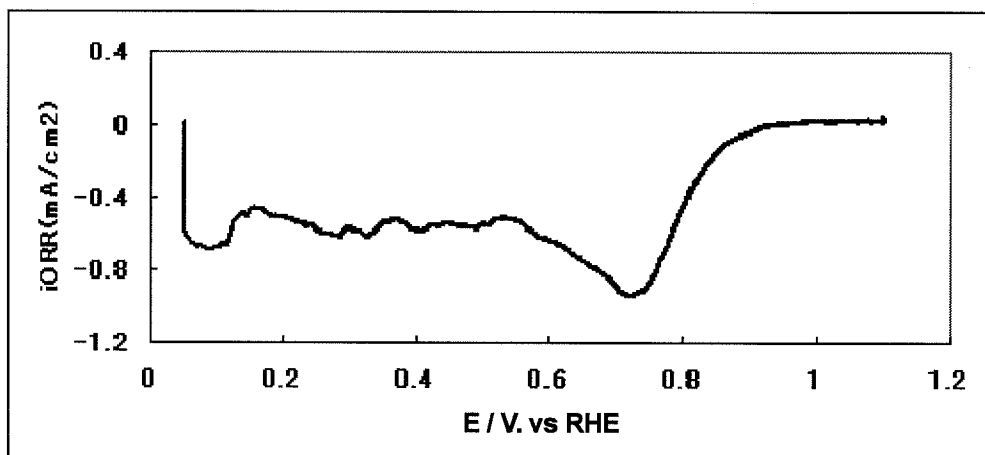
[图11]

(触媒6)



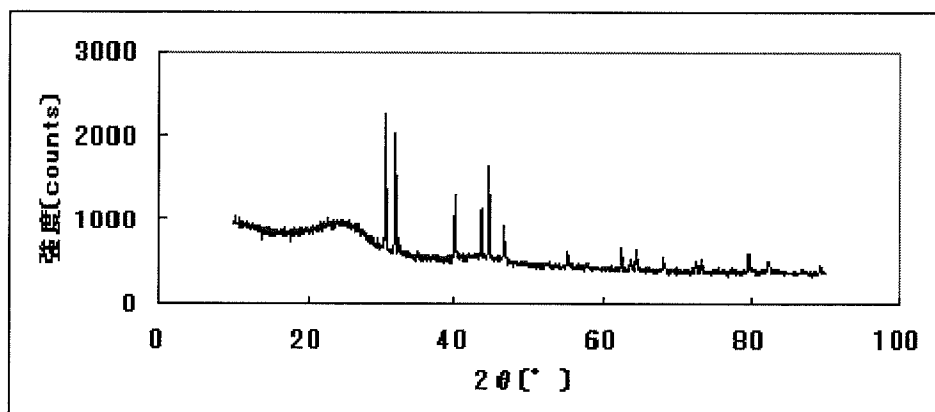
[图12]

(触媒6)



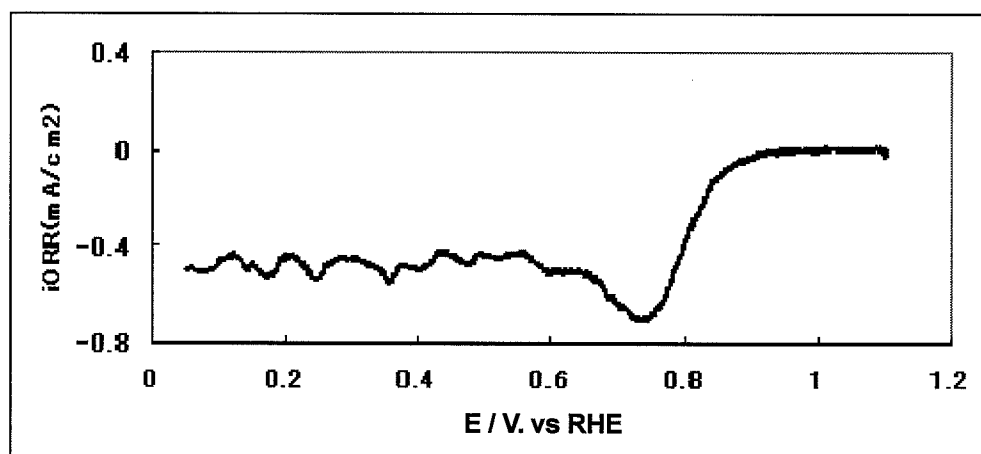
[図13]

(触媒7)



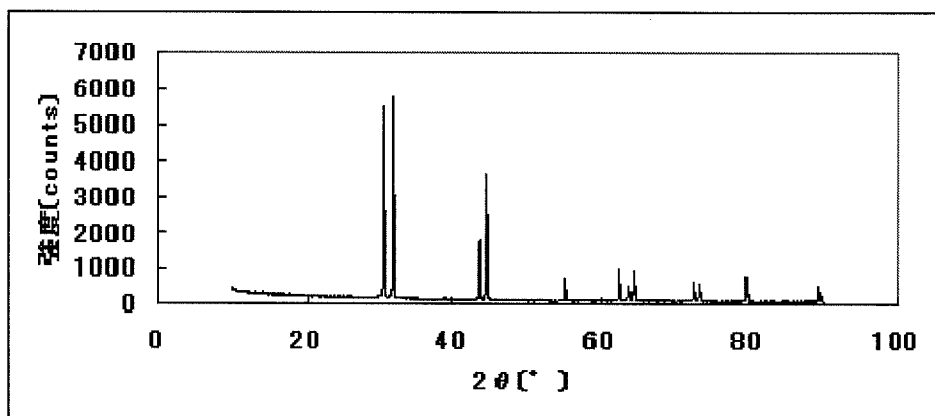
[図14]

(触媒7)



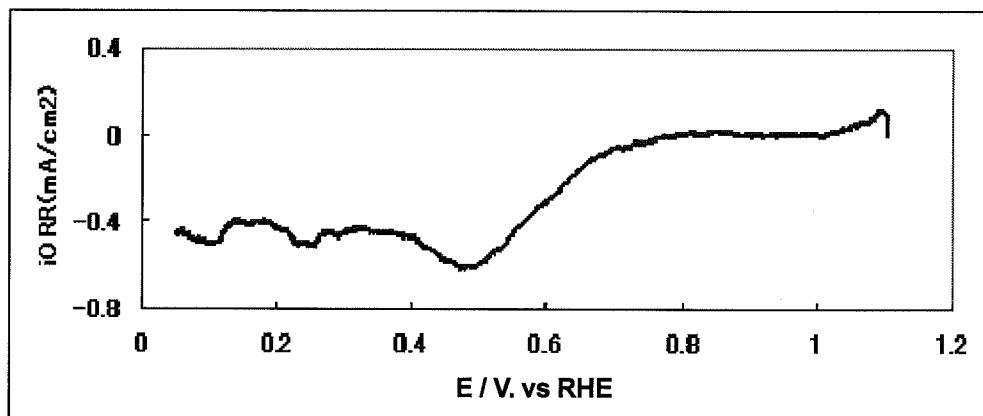
[図15]

(触媒8)



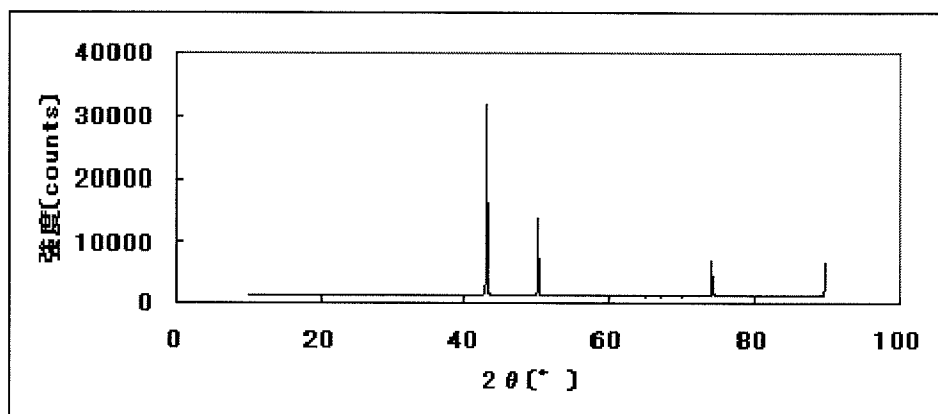
[圖16]

(触媒8)



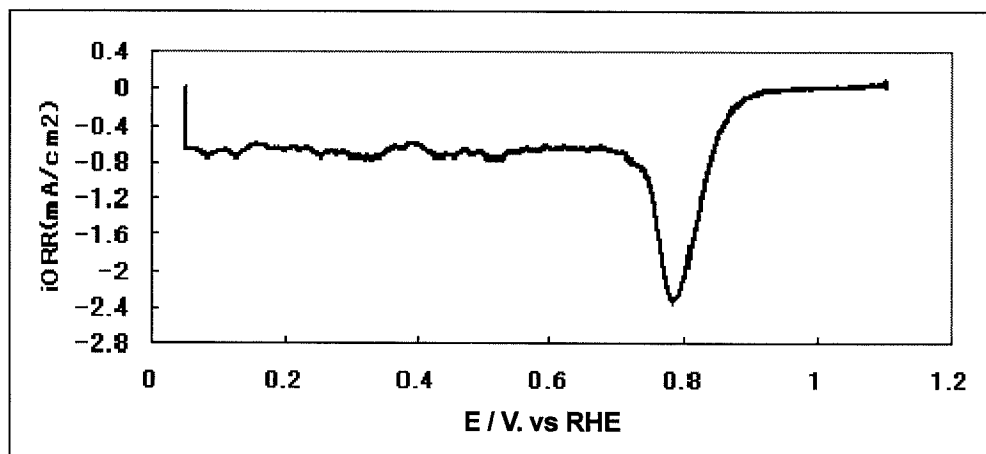
[圖17]

(触媒9)



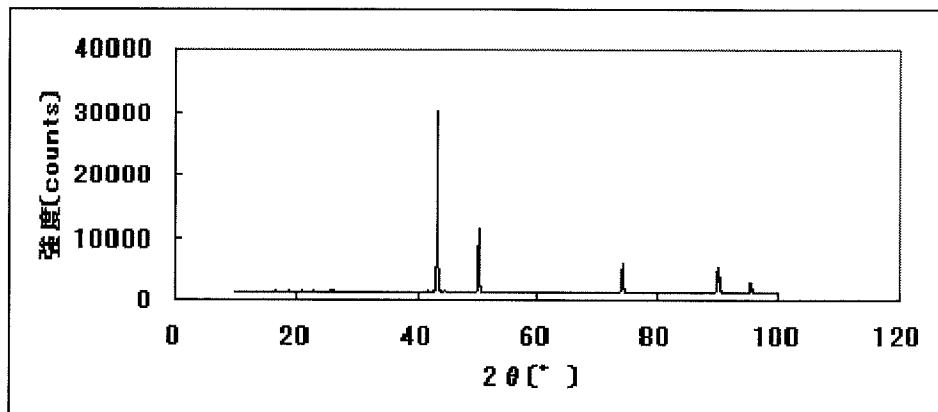
[圖18]

(触媒9)



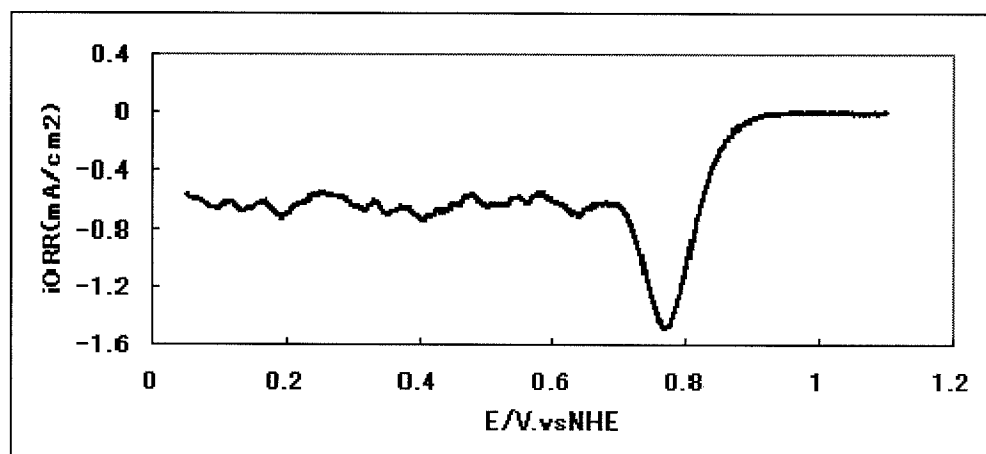
[図19]

(触媒 1 0)



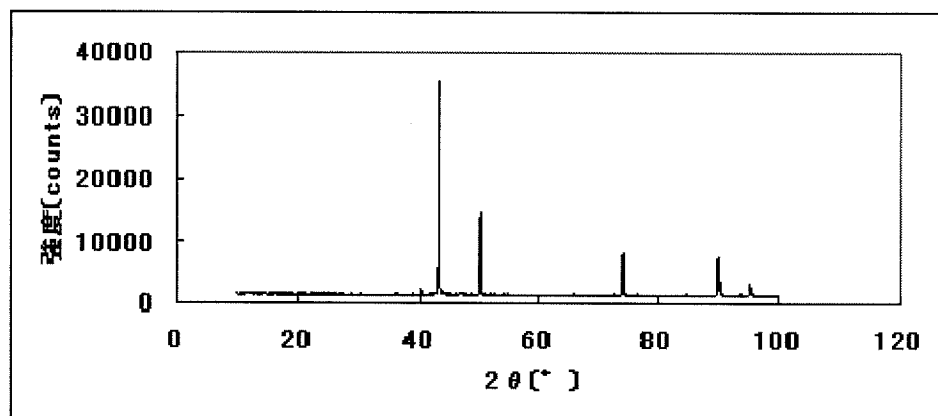
[図20]

(触媒 1 0)



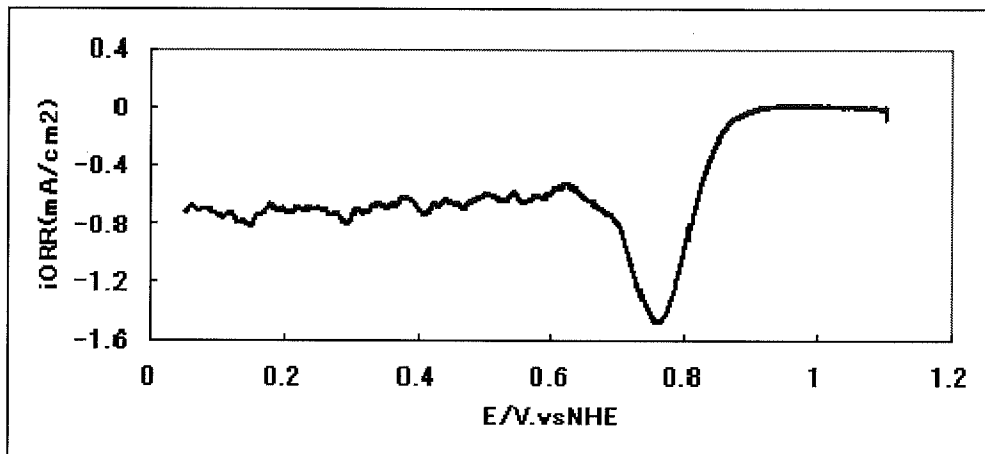
[図21]

(触媒 1 1)



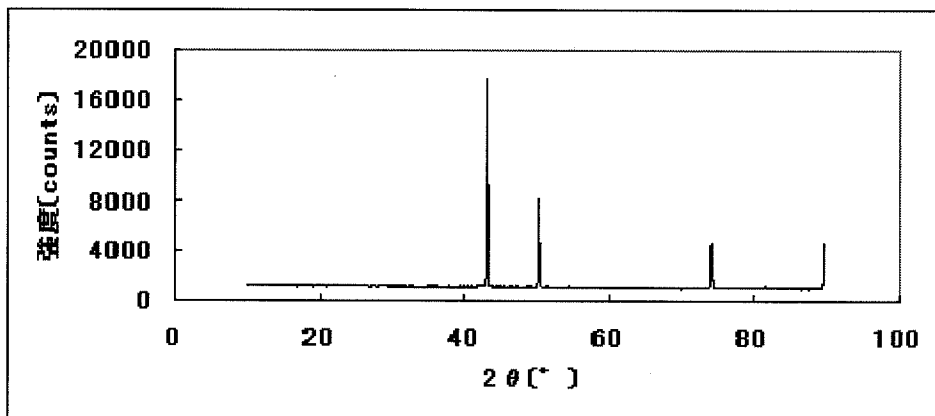
[図22]

(触媒 1 1)



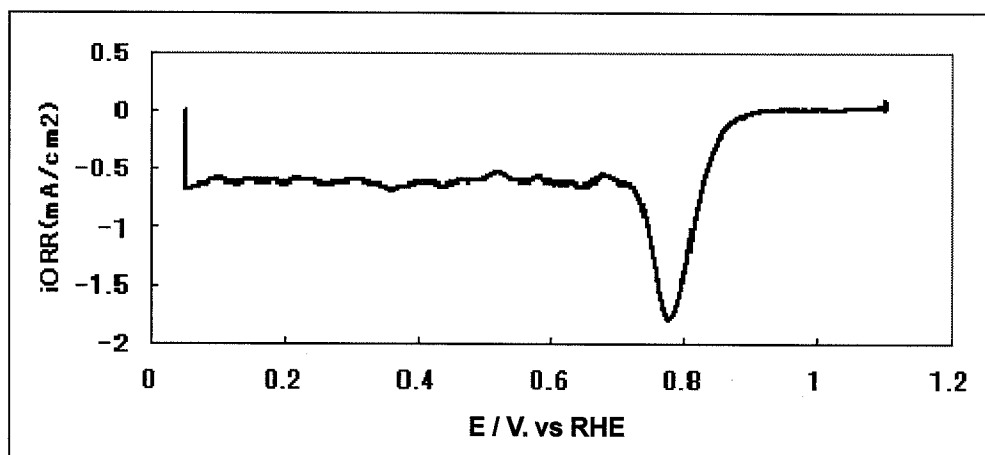
[図23]

(触媒 1 2)



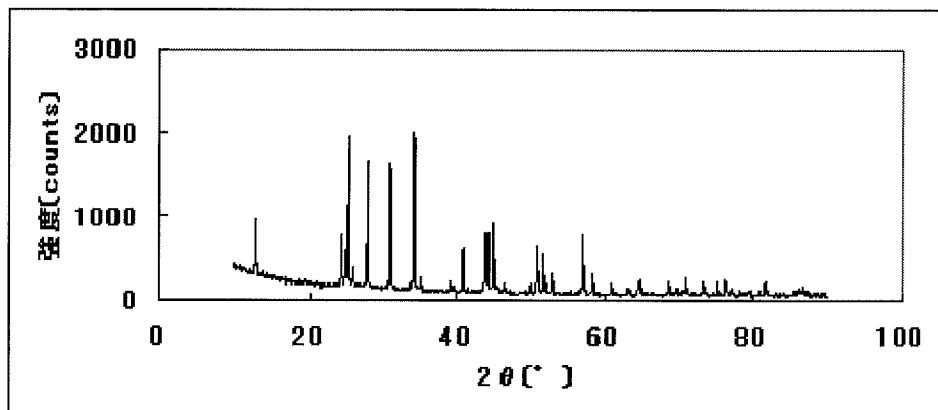
[図24]

(触媒 1 2)



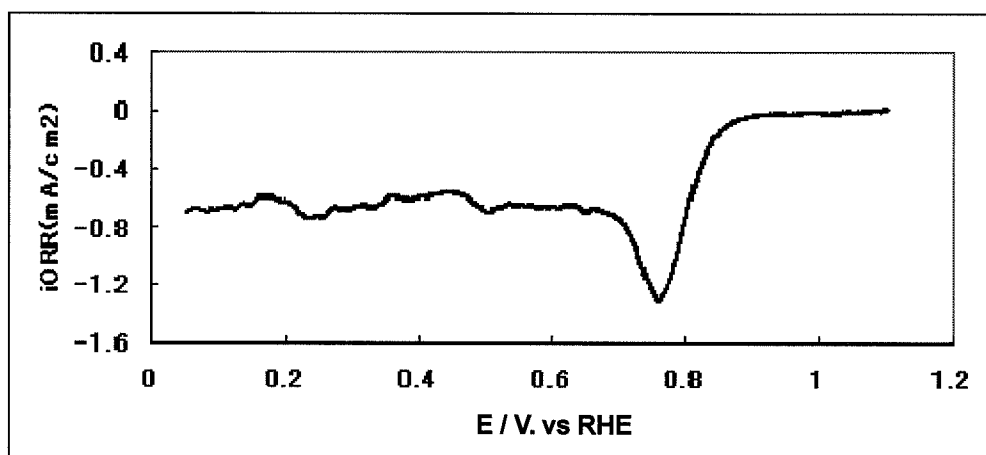
[図25]

(触媒13)



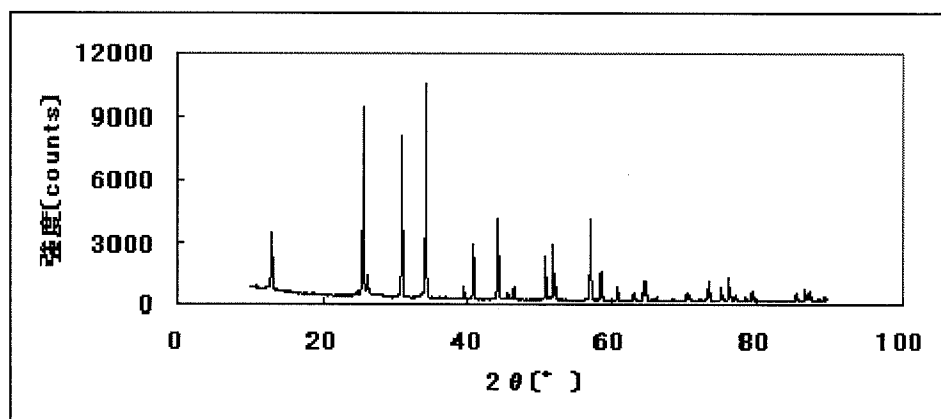
[図26]

(触媒13)



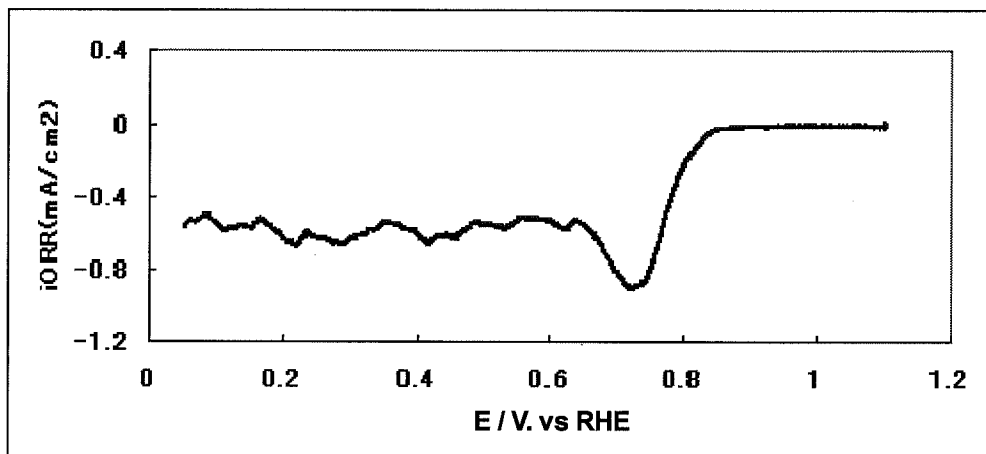
[図27]

(触媒14)



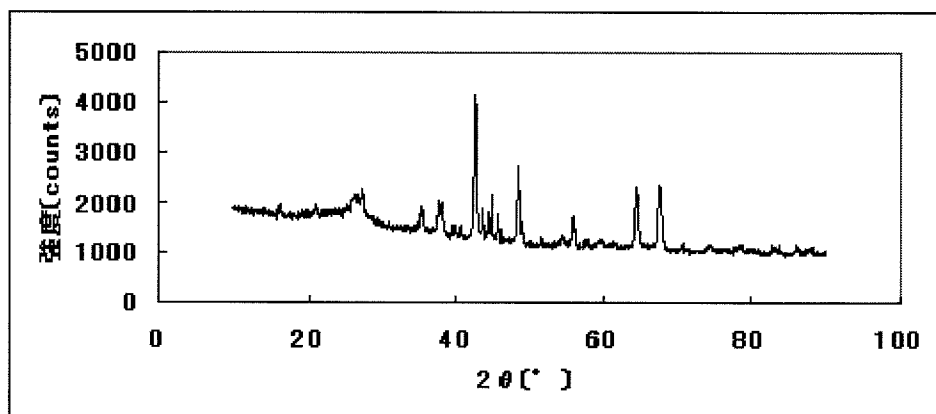
[図28]

(触媒 1 4)



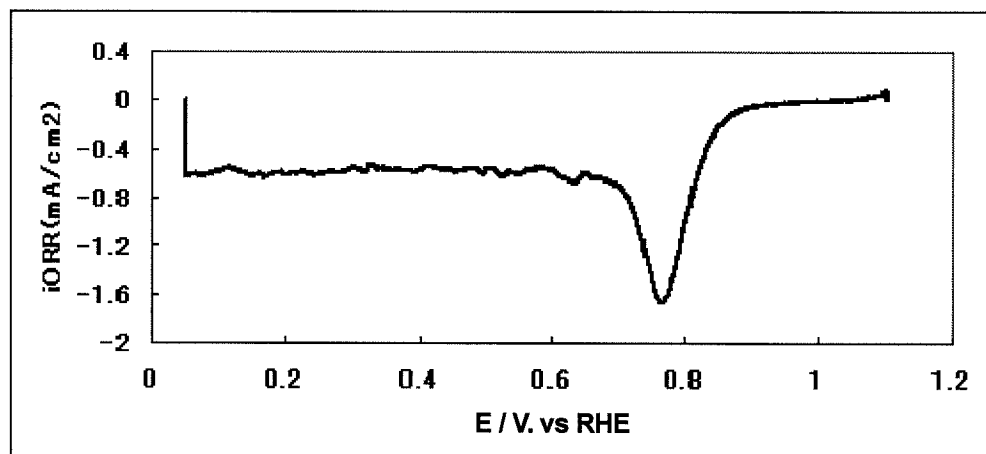
[図29]

(触媒 1 5)



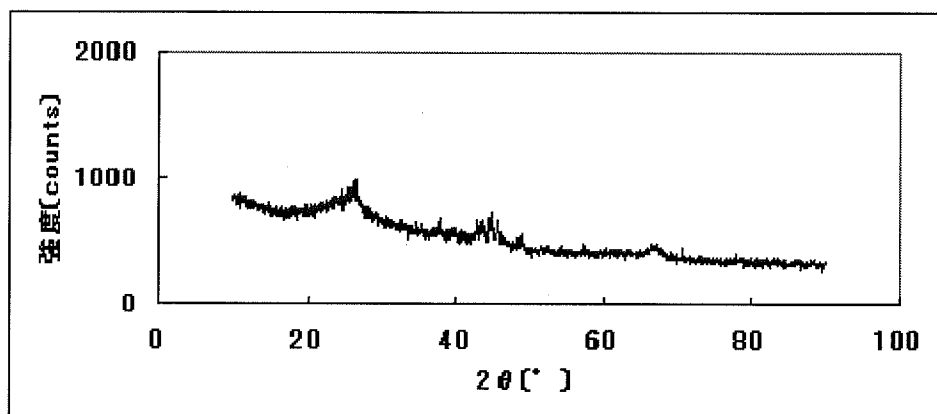
[図30]

(触媒 1 5)



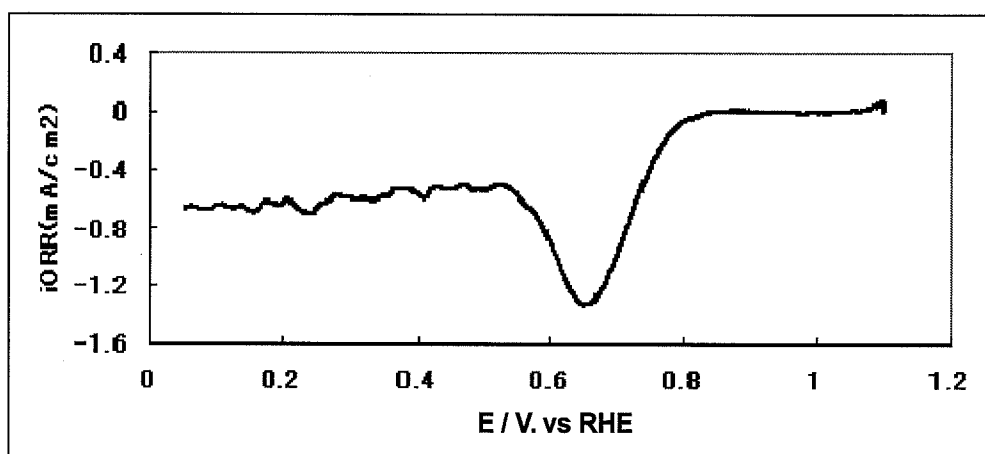
[図31]

(触媒16)



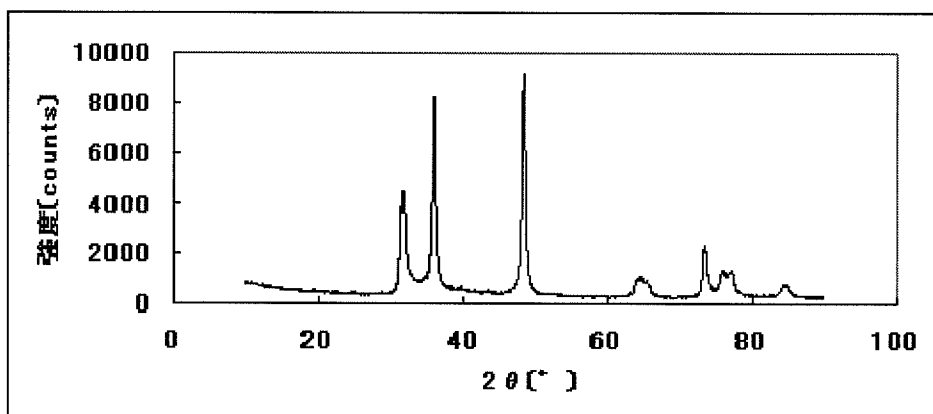
[図32]

(触媒16)



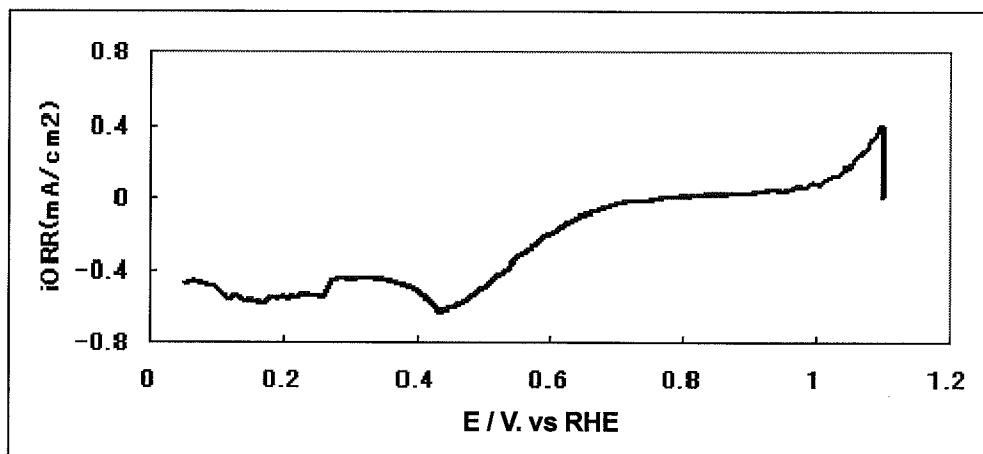
[図33]

(触媒17)



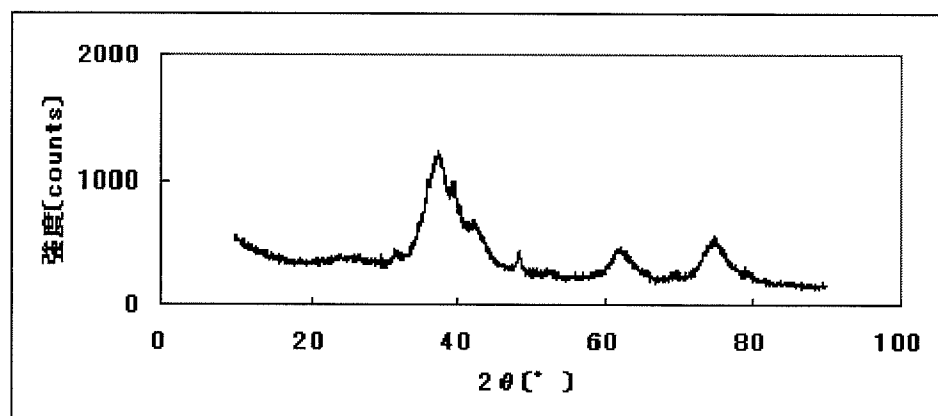
[図34]

(触媒 17)



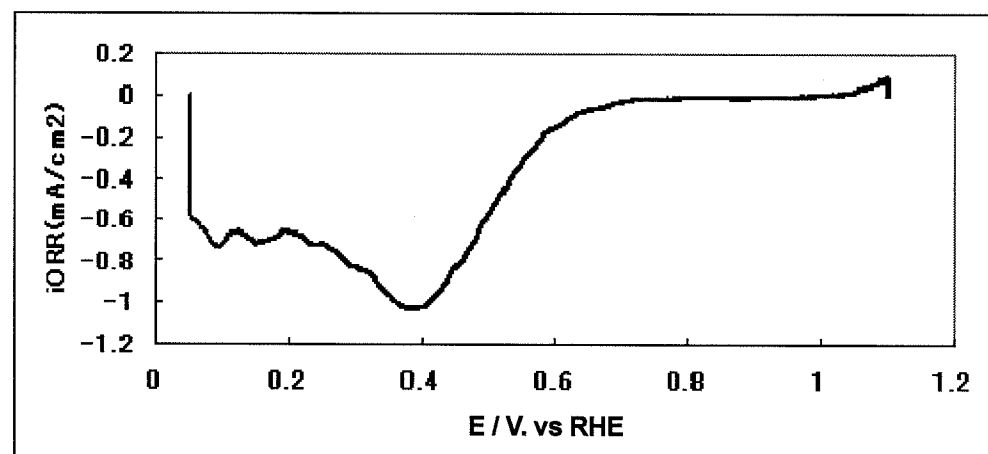
[図35]

(触媒 18)



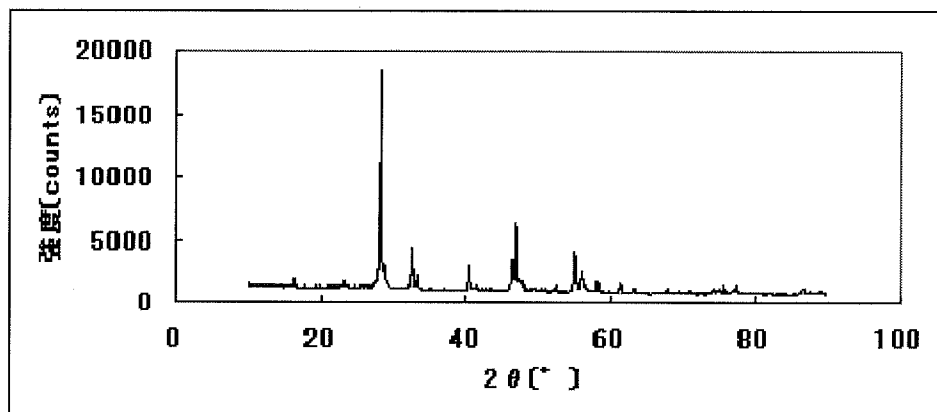
[図36]

(触媒 18)



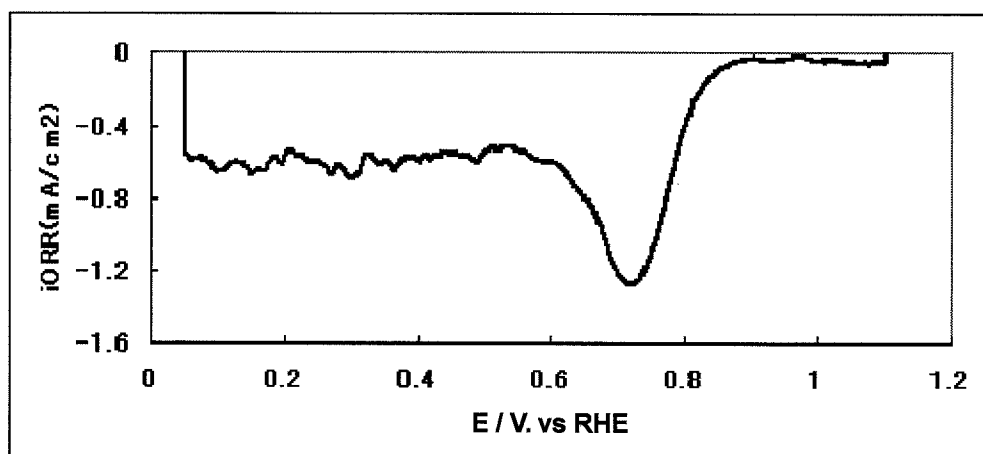
[図37]

(触媒19)



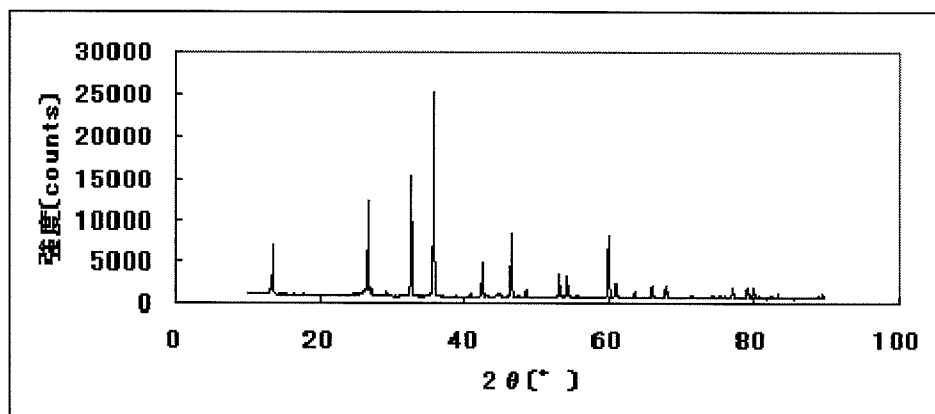
[図38]

(触媒19)



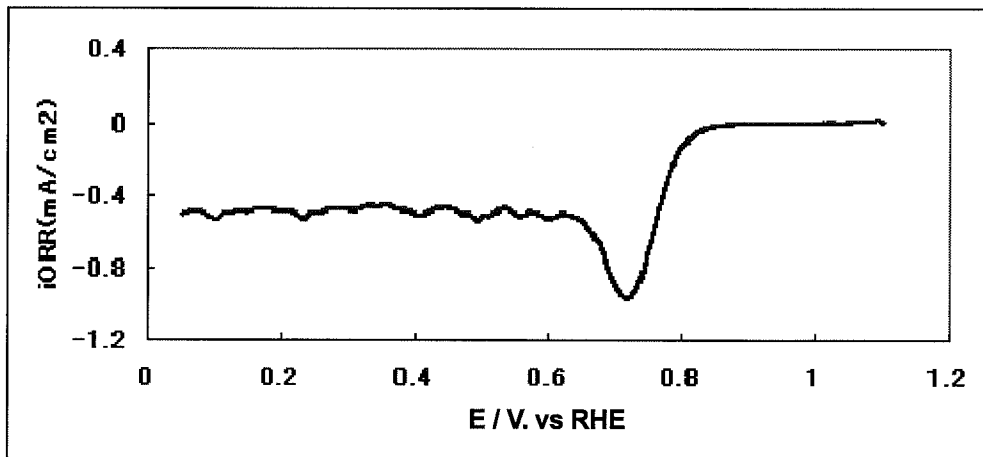
[図39]

(触媒20)



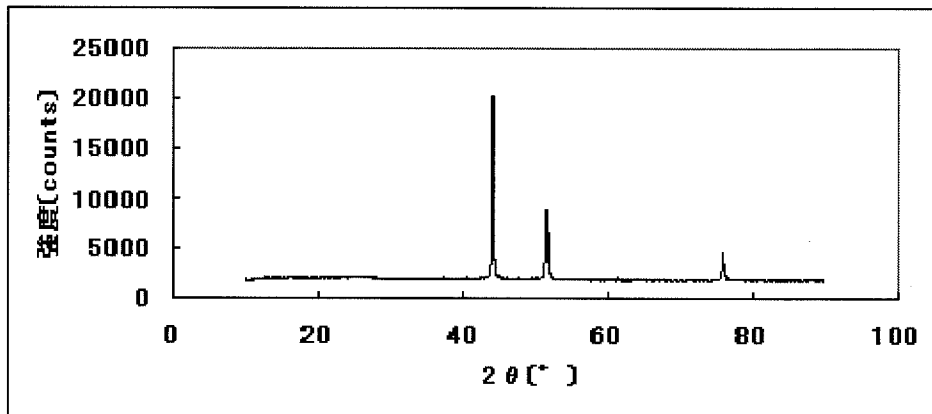
[図40]

(触媒 2 0)



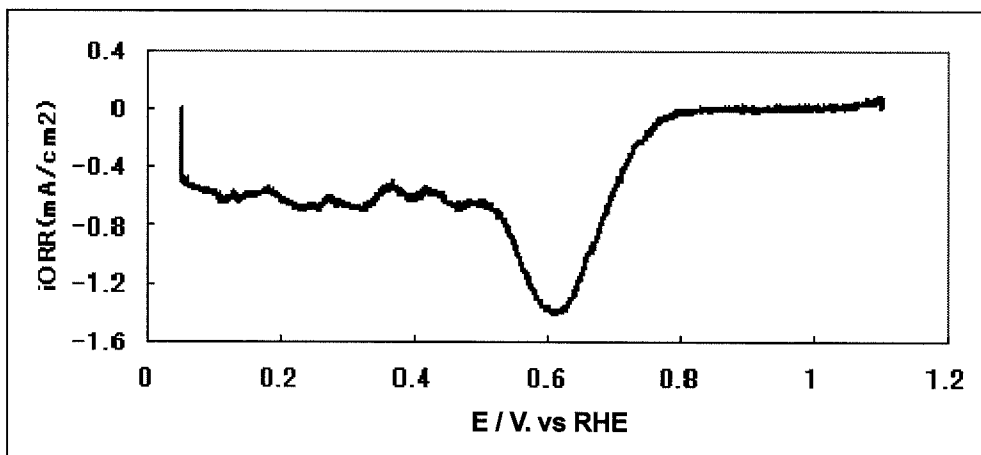
[図41]

(触媒 2 1)



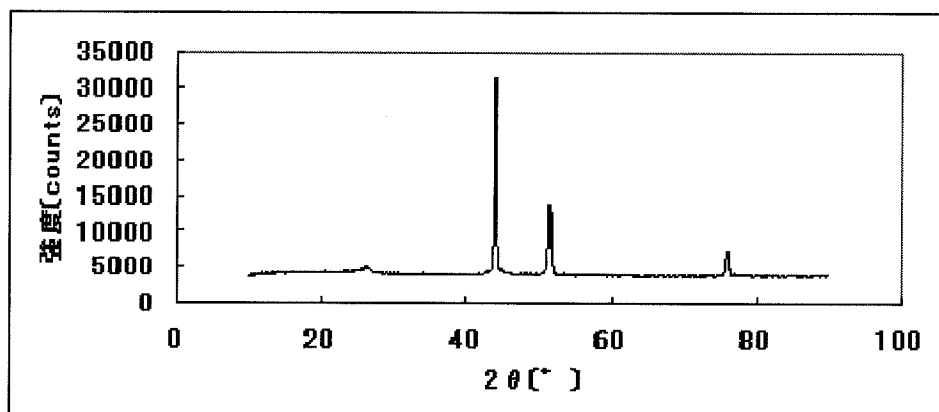
[図42]

(触媒 2 1)



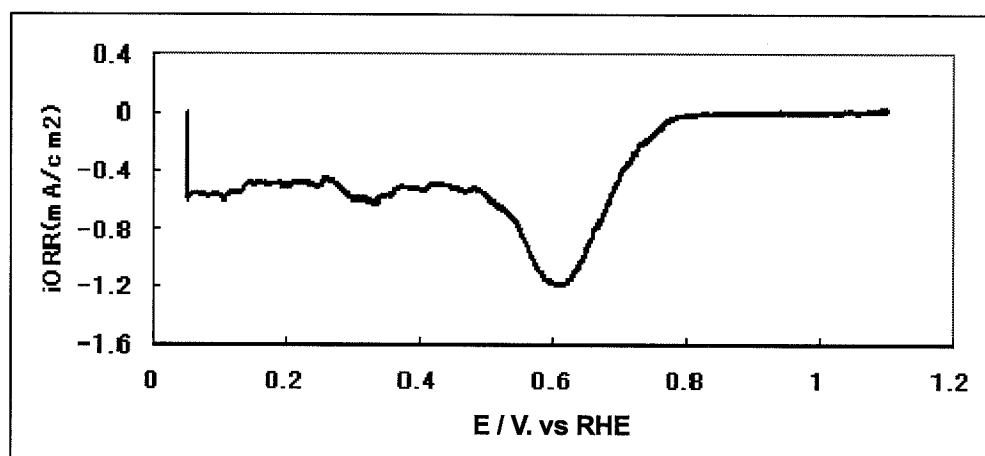
[図43]

(触媒 2 2)



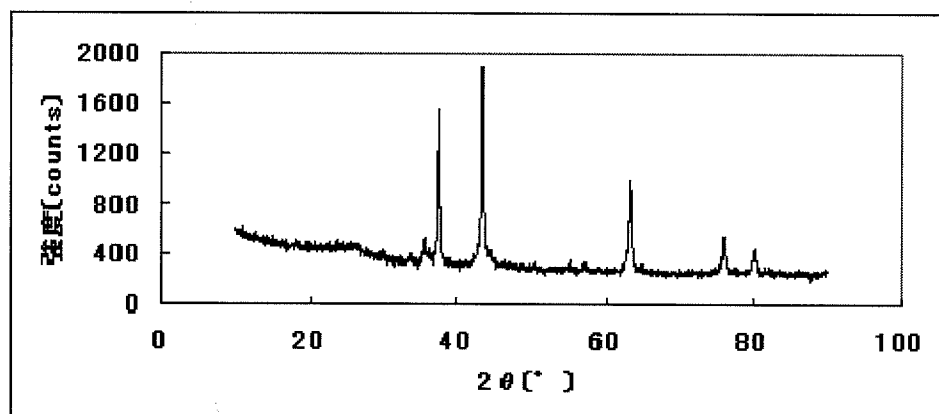
[図44]

(触媒 2 2)



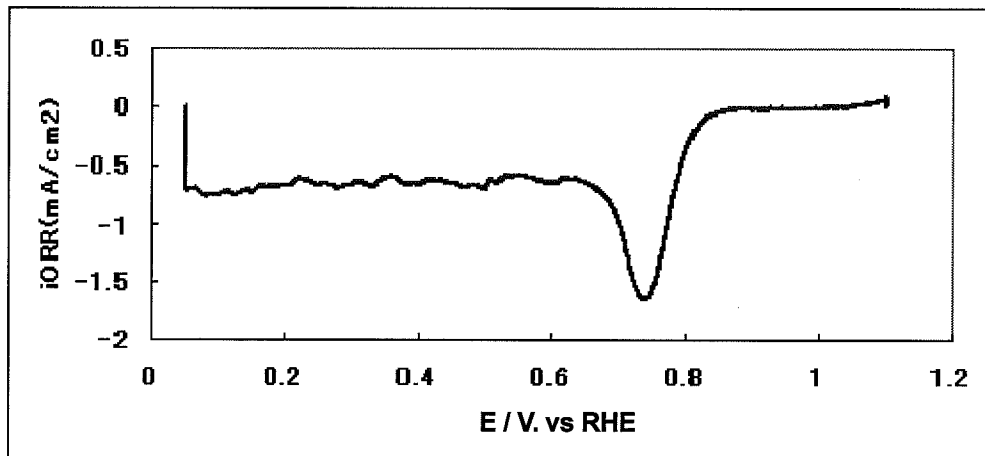
[図45]

(触媒 2 3)



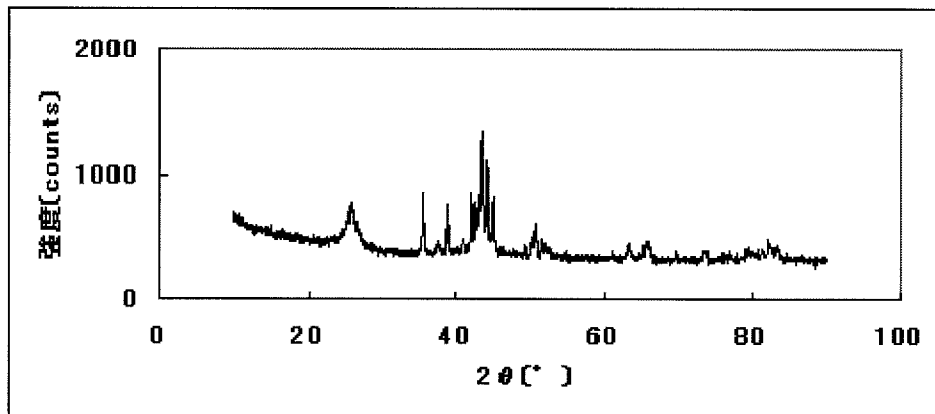
[図46]

(触媒 2 3)



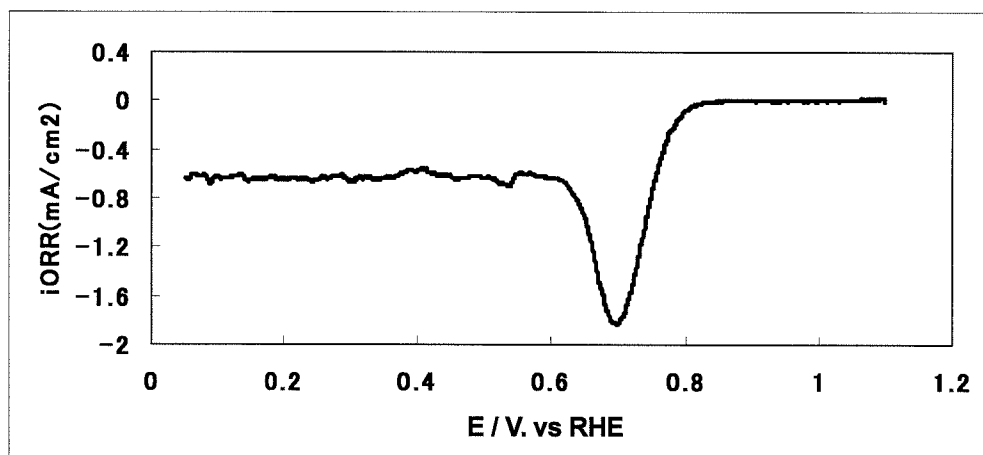
[図47]

(触媒 2 4)



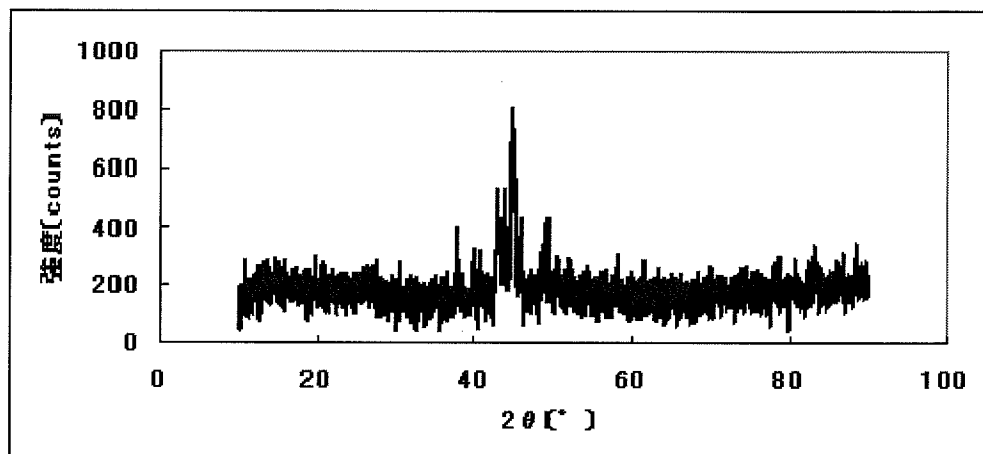
[図48]

(触媒 2 4)



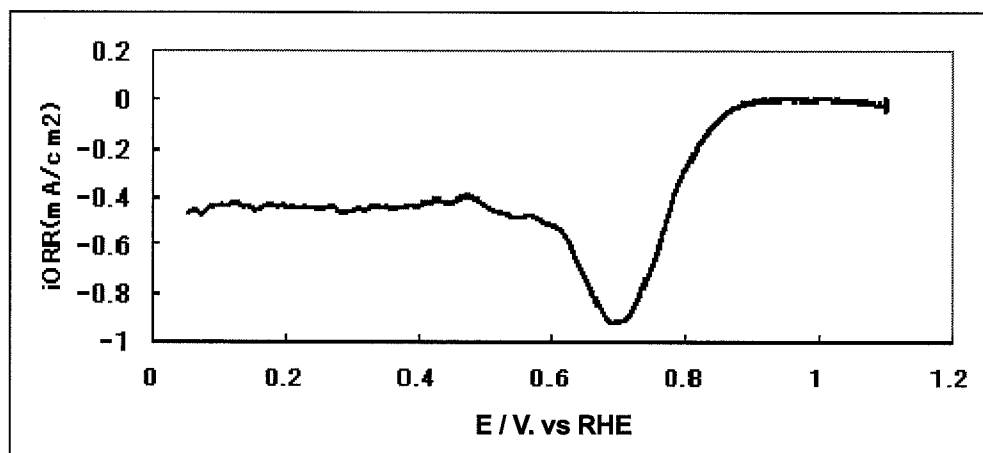
[図49]

(触媒 2 5)



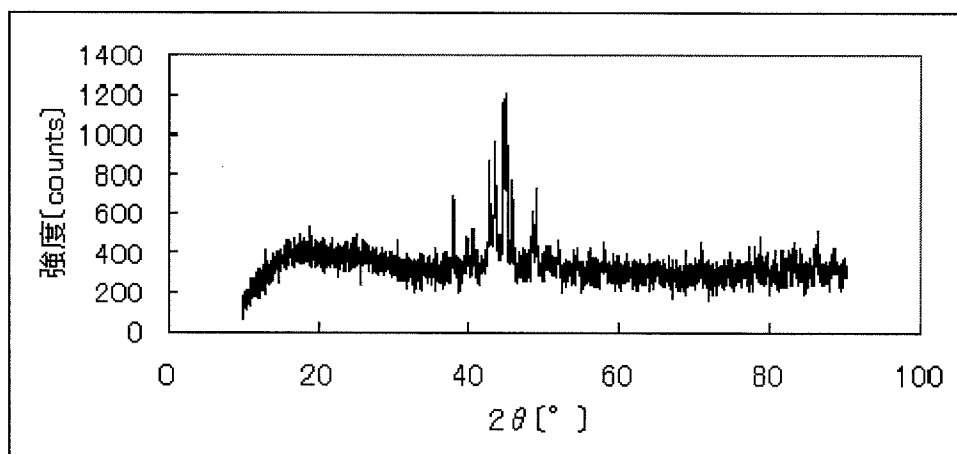
[図50]

(触媒 2 5)



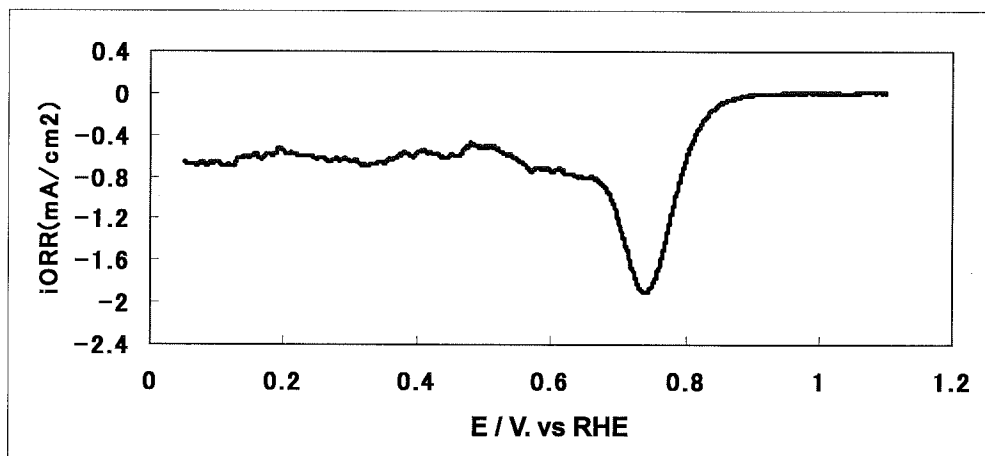
[図51]

(触媒 2 6)



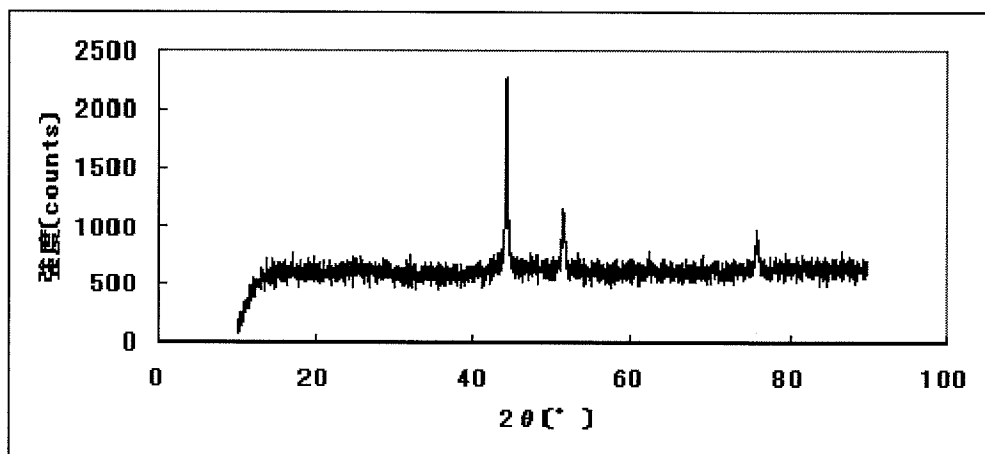
[图52]

(触媒 2 6)



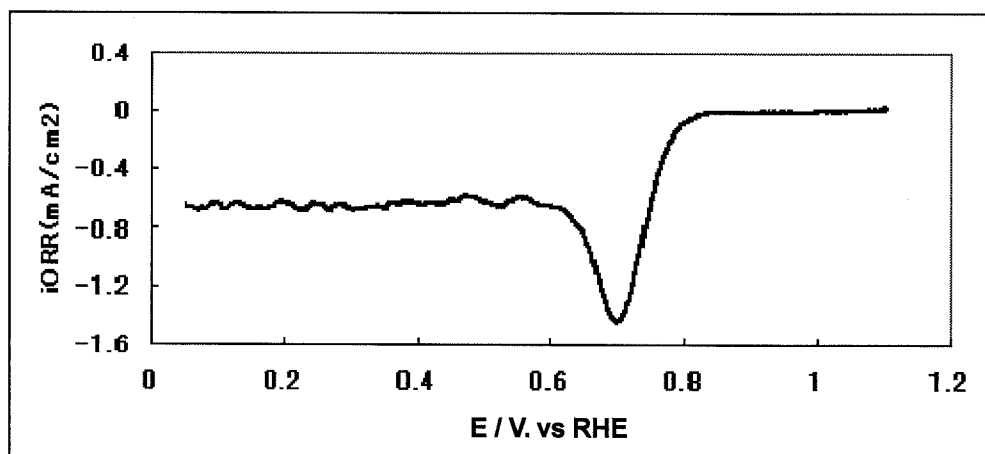
[图53]

(触媒 2 7)



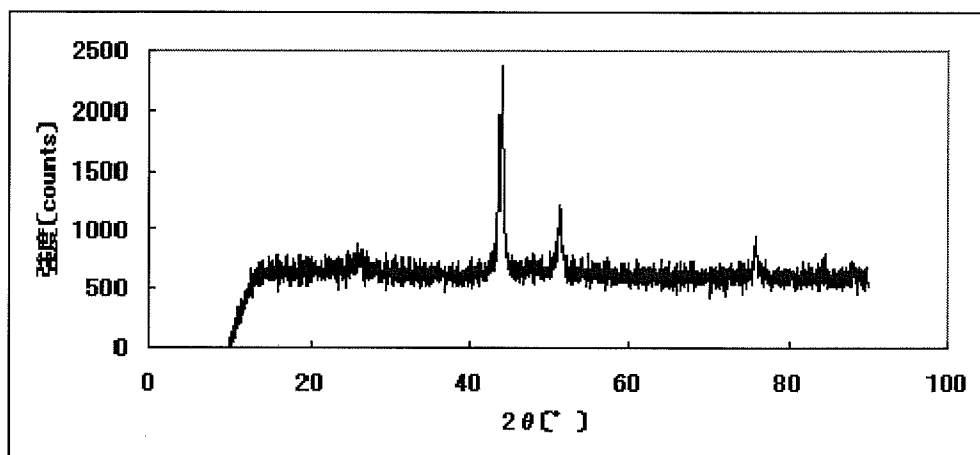
[图54]

(触媒 2 7)



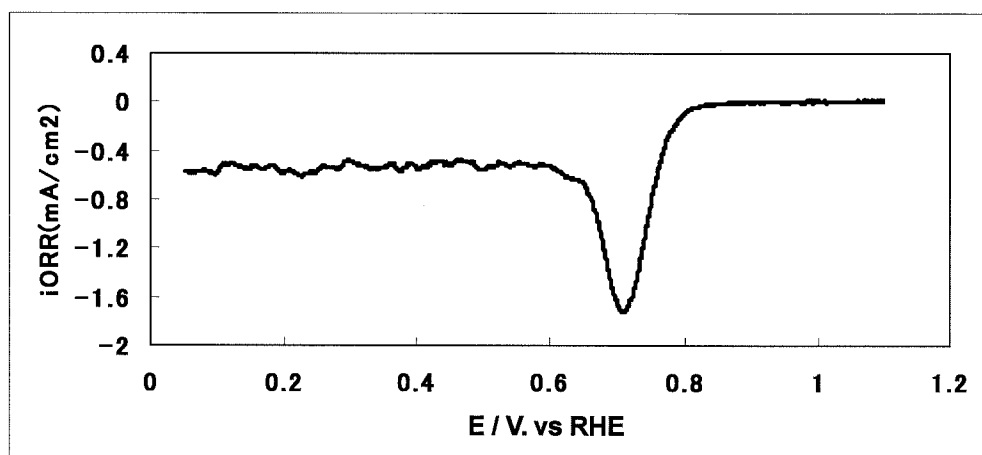
[図55]

(触媒 2 8)



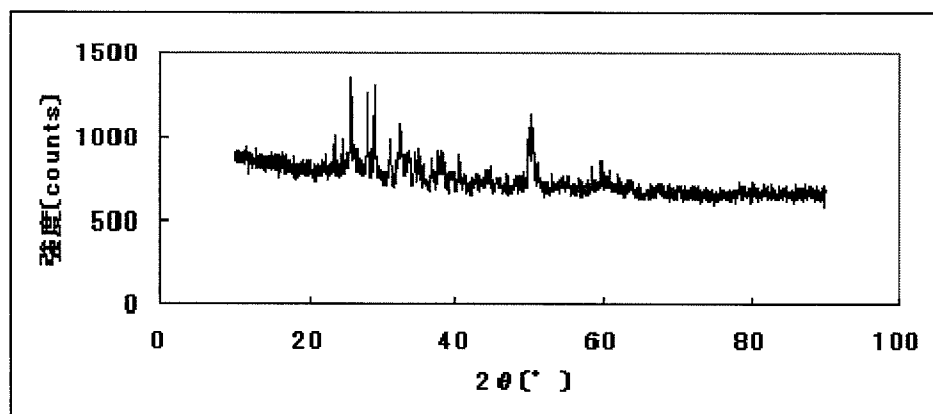
[図56]

(触媒 2 8)



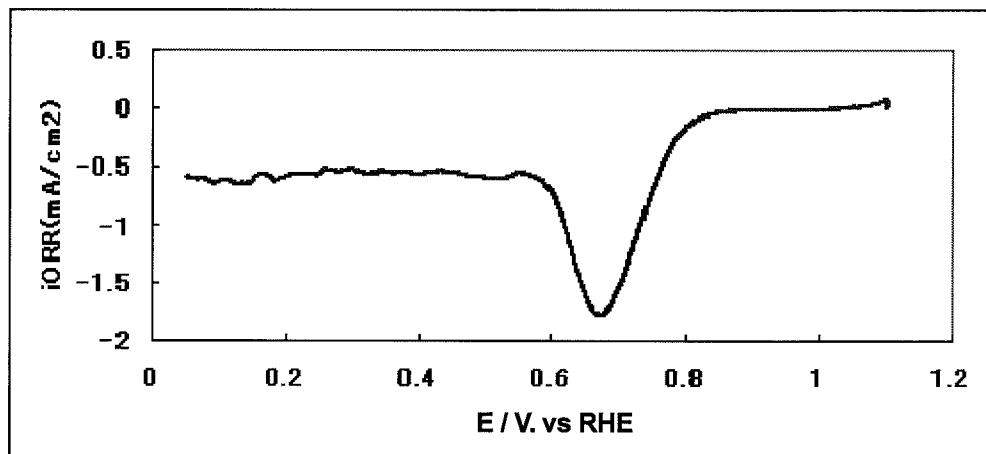
[図57]

(触媒 2 9)



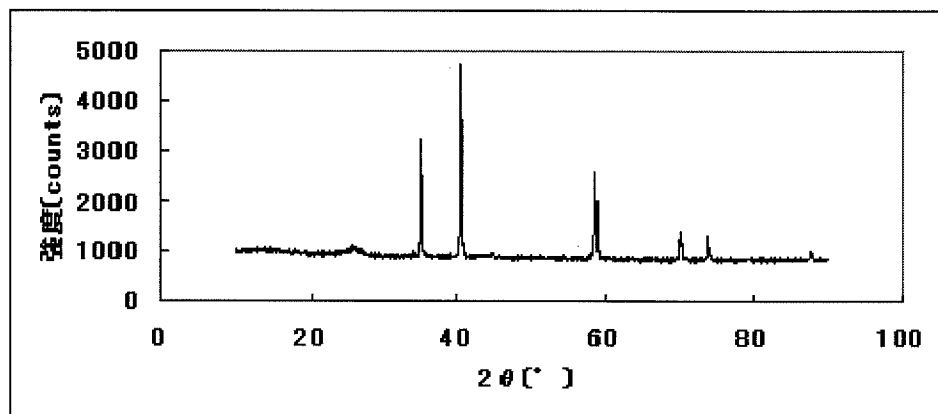
[図58]

(触媒 29)



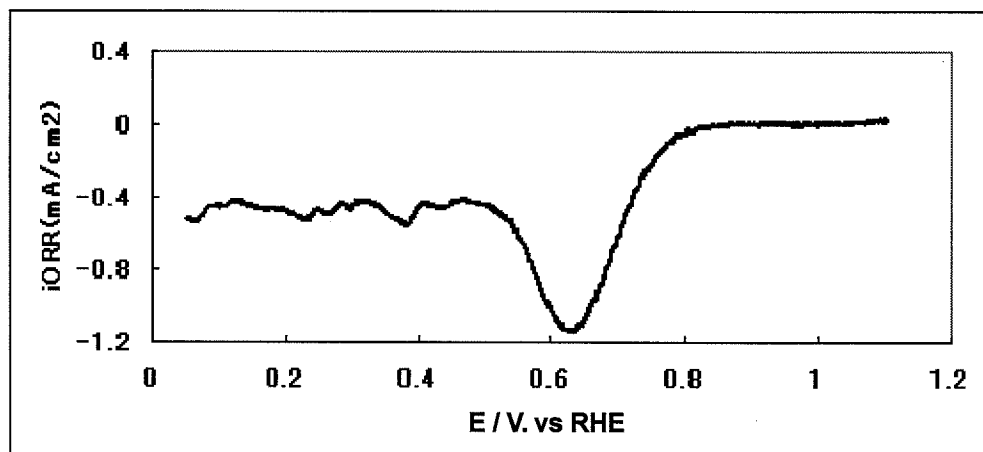
[図59]

(触媒 30)



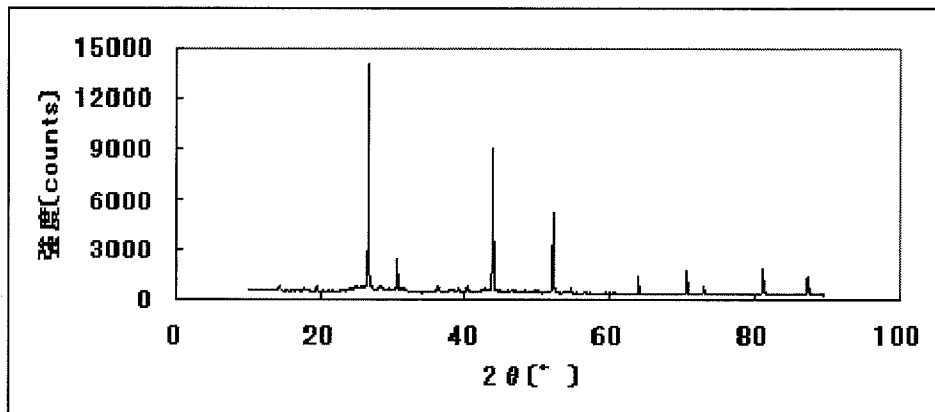
[図60]

(触媒 30)



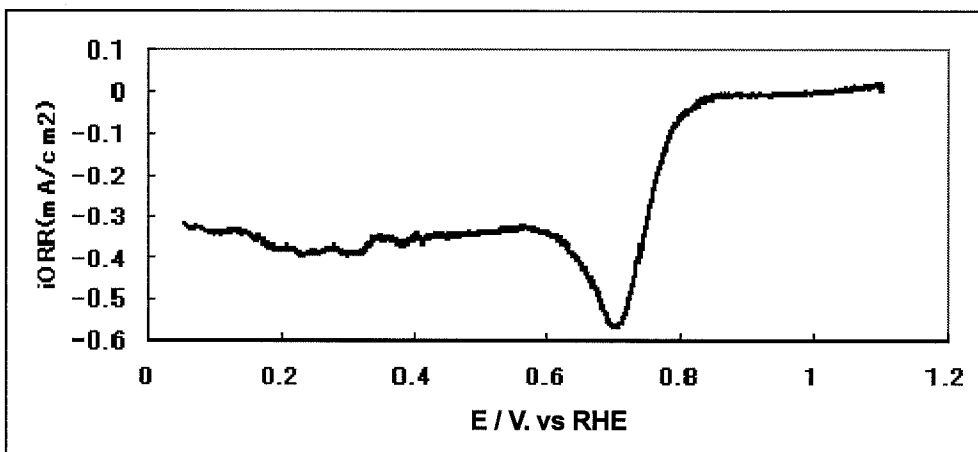
[図61]

(触媒 3 1)



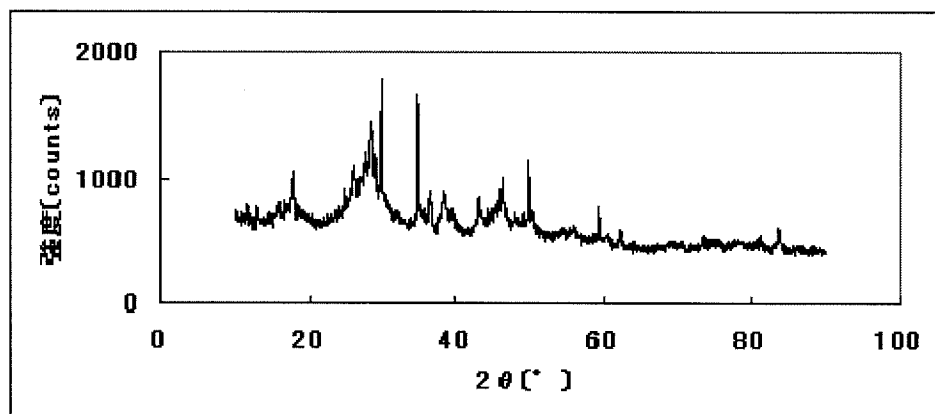
[図62]

(触媒 3 1)



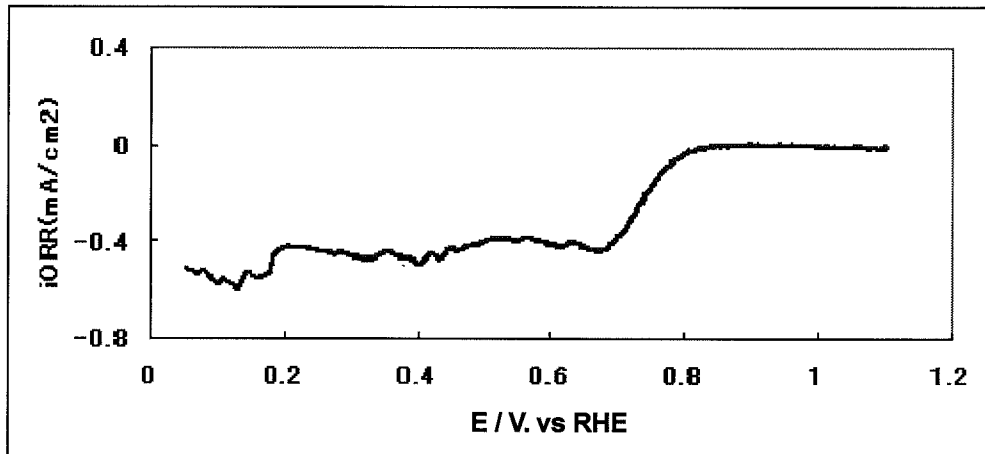
[図63]

(触媒 3 2)



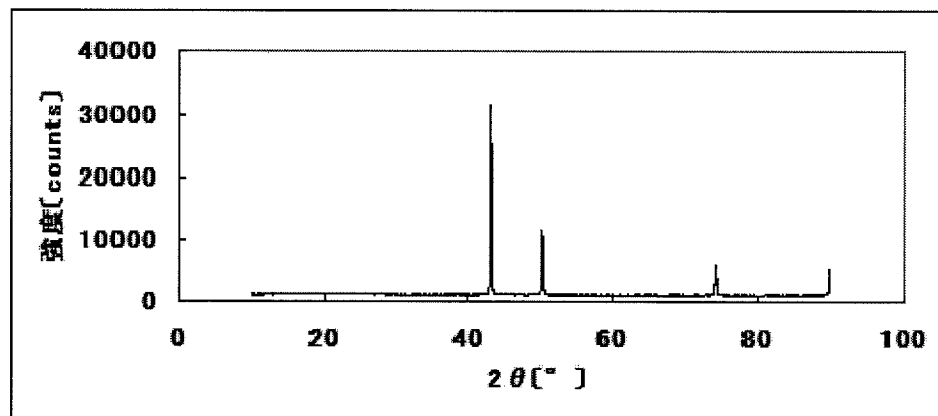
[図64]

(触媒 3 2)



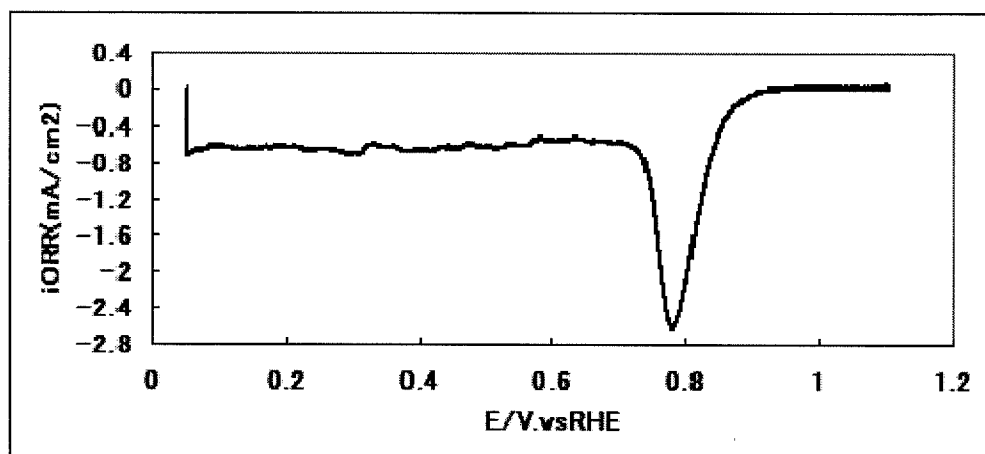
[図65]

(触媒 3 3)



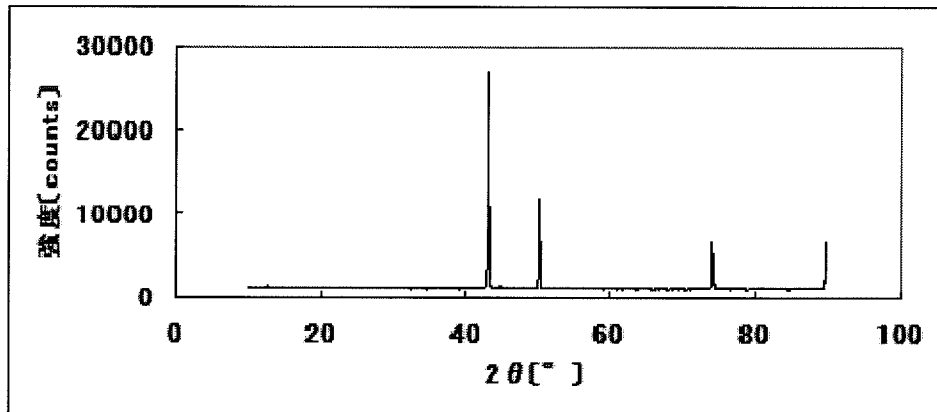
[図66]

(触媒 3 3)



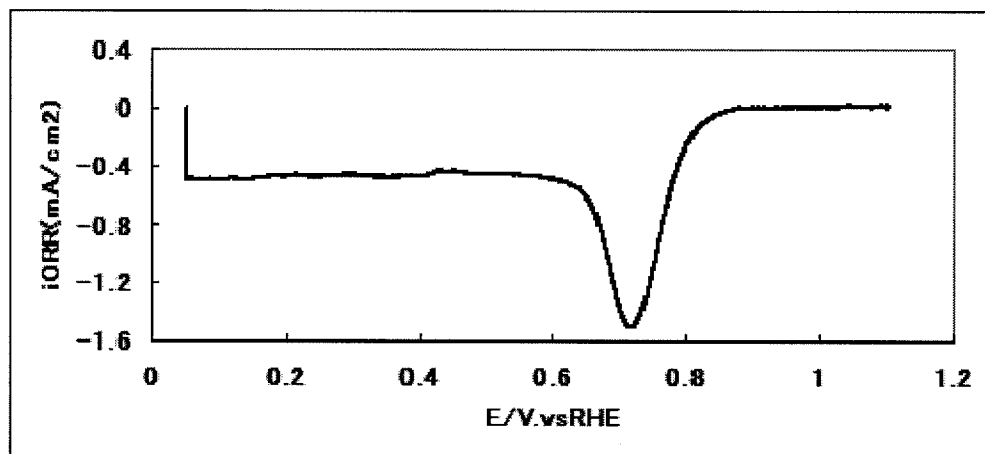
[図67]

(触媒 3 4)



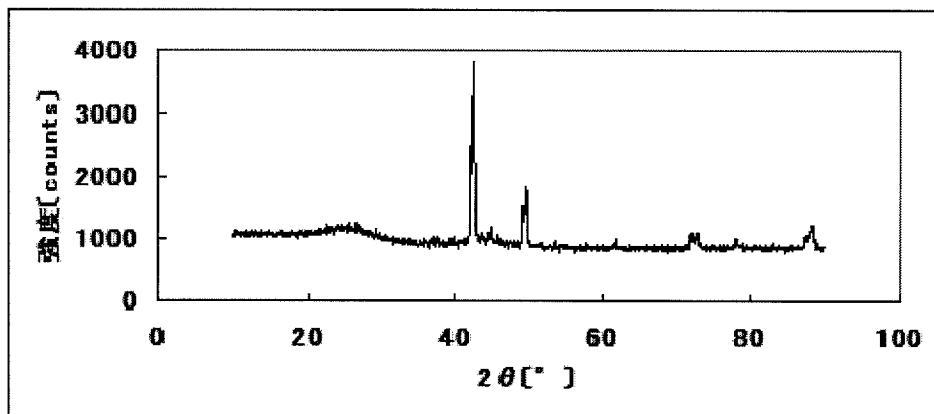
[図68]

(触媒 3 4)



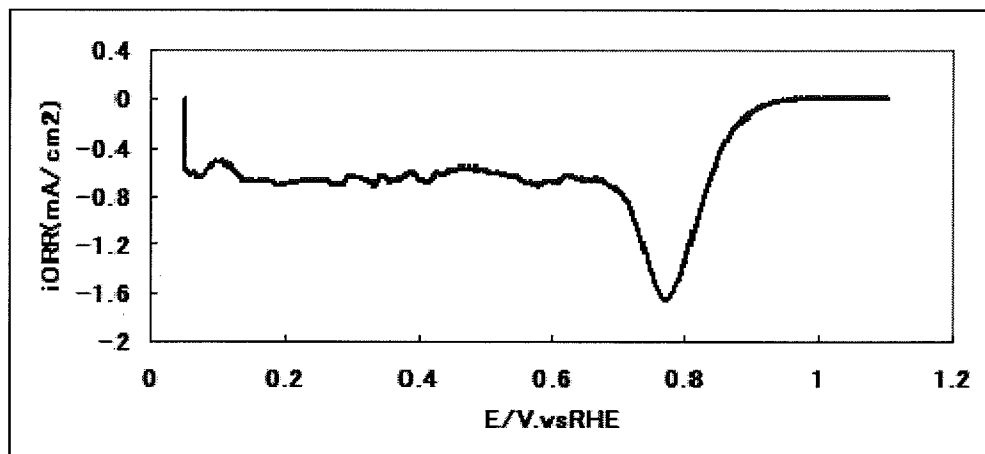
[図69]

(触媒 3 5)



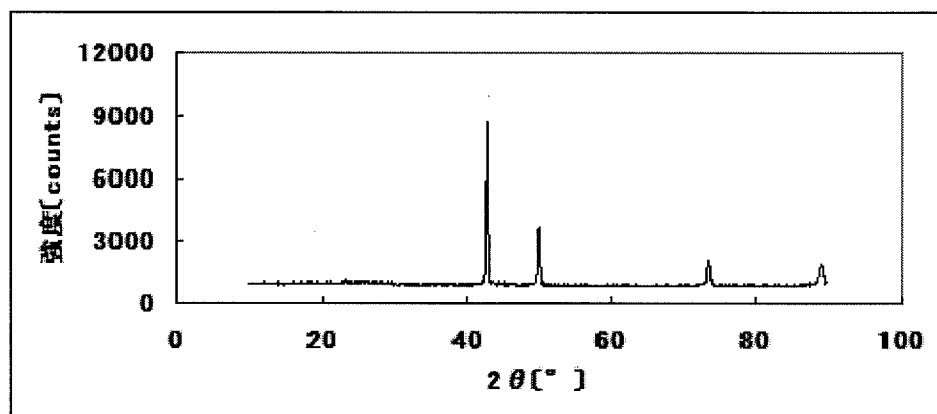
[図70]

(触媒 3 5)



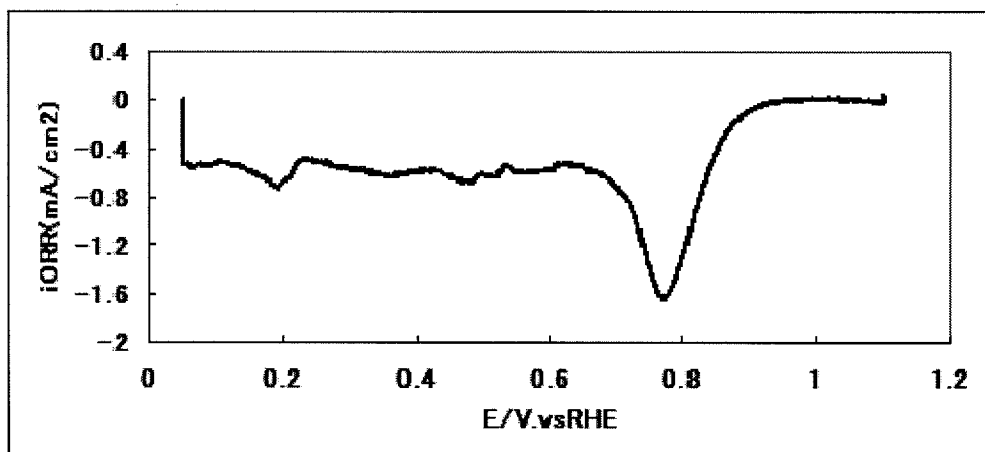
[図71]

(触媒 3 6)



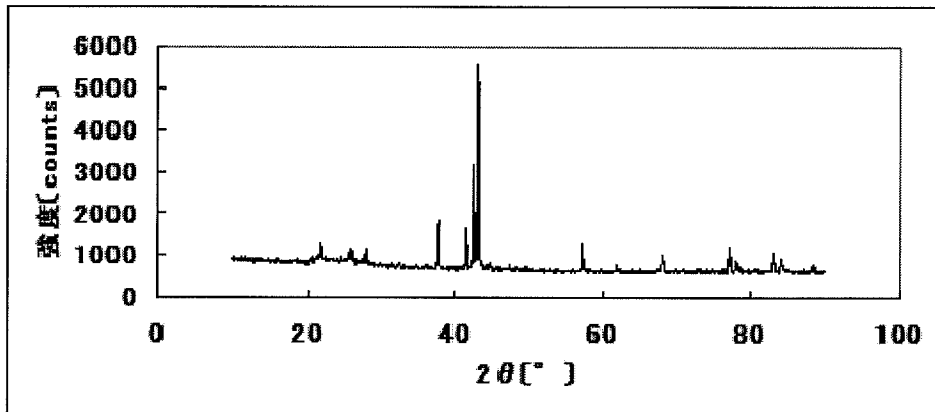
[図72]

(触媒 3 6)



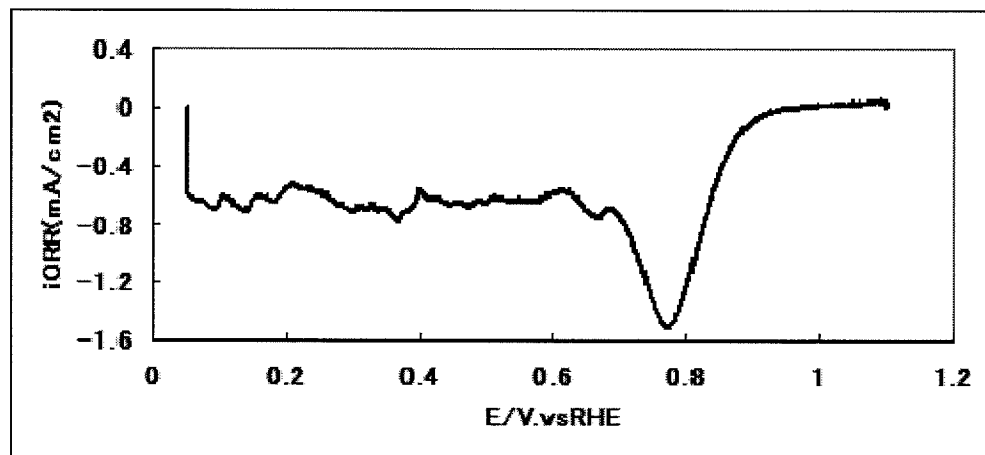
[図73]

(触媒 3 7)



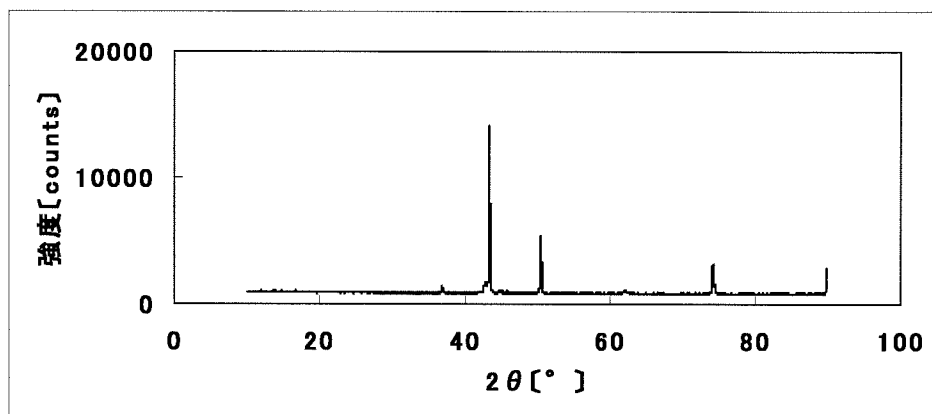
[図74]

(触媒 3 7)



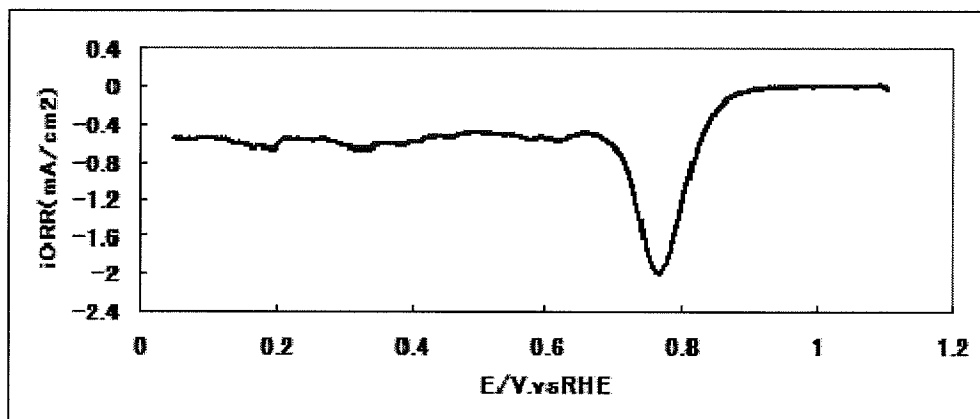
[図75]

(触媒 3 8)



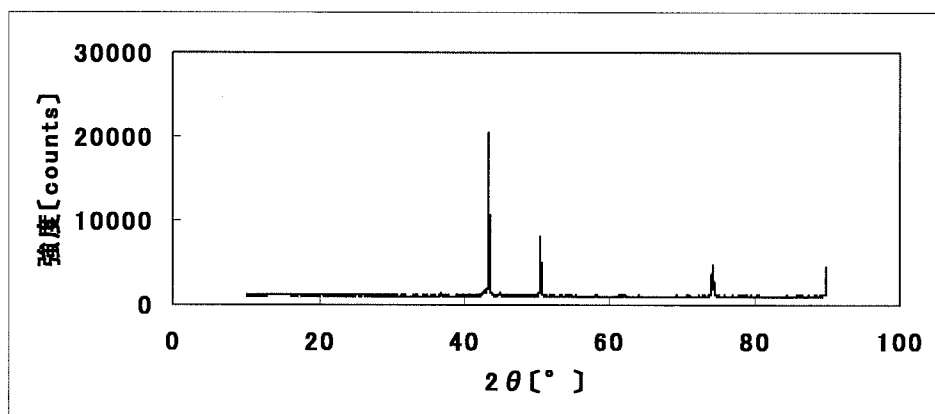
[図76]

(触媒 3 8)



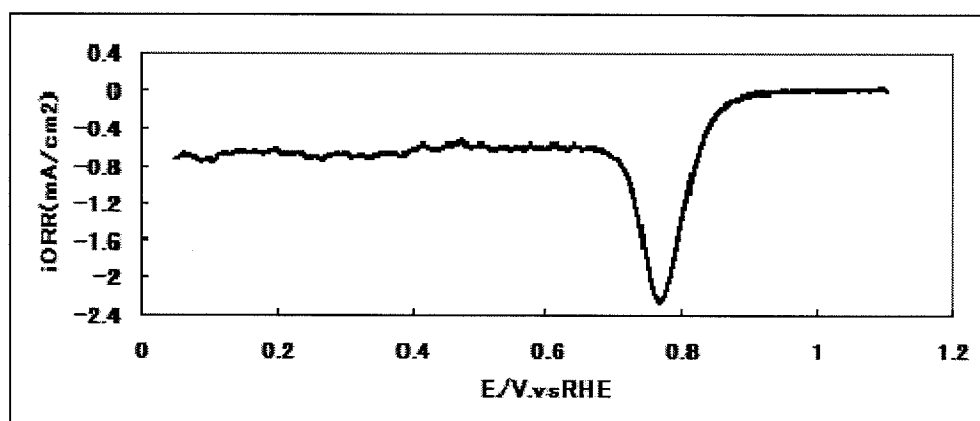
[図77]

(触媒 3 9)



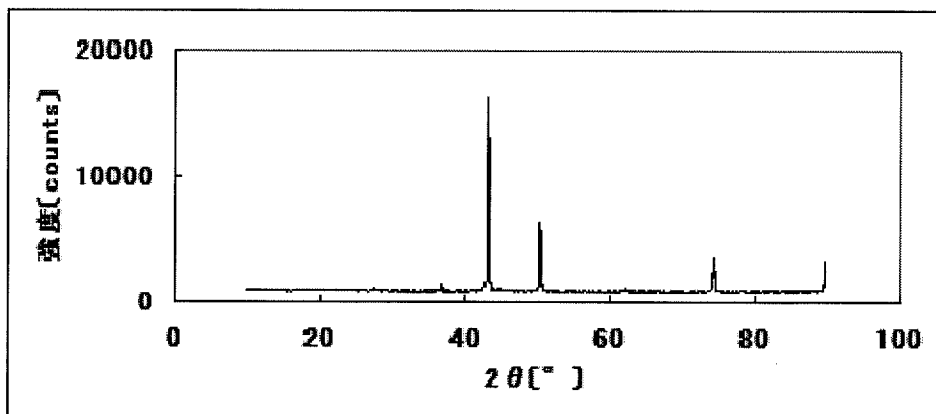
[図78]

(触媒 3 9)



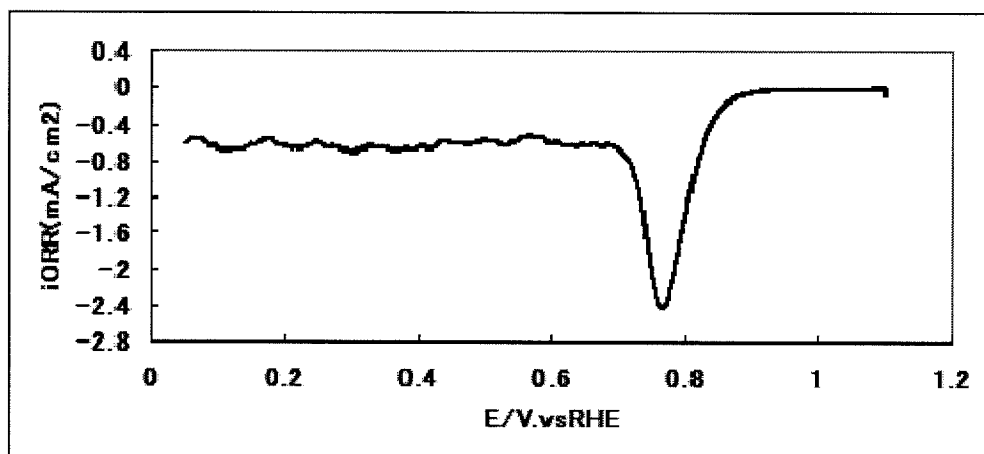
[図79]

(触媒40)



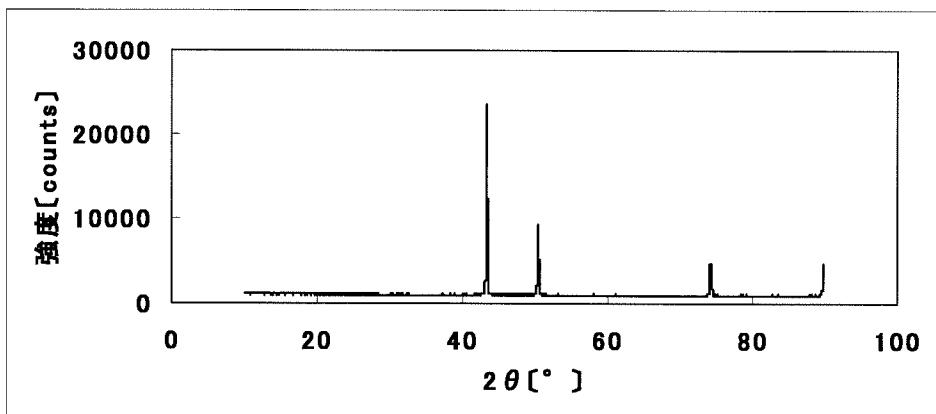
[図80]

(触媒40)



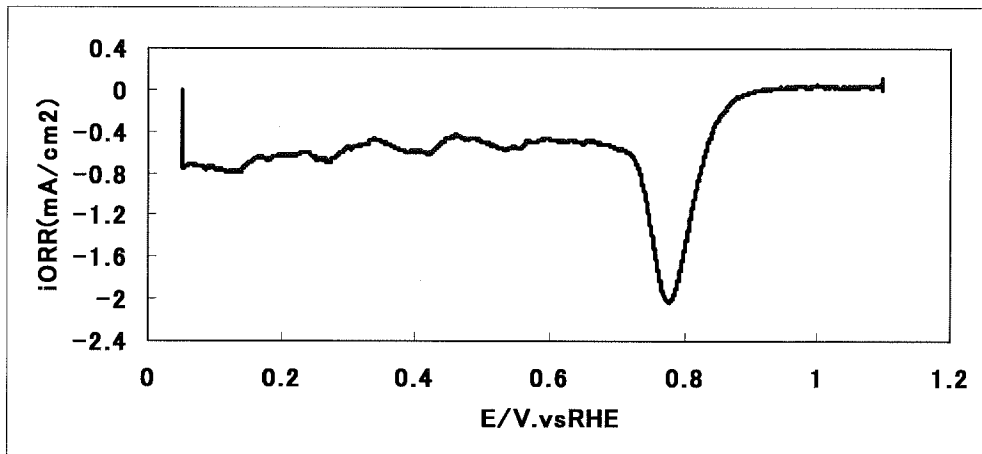
[図81]

(触媒41)



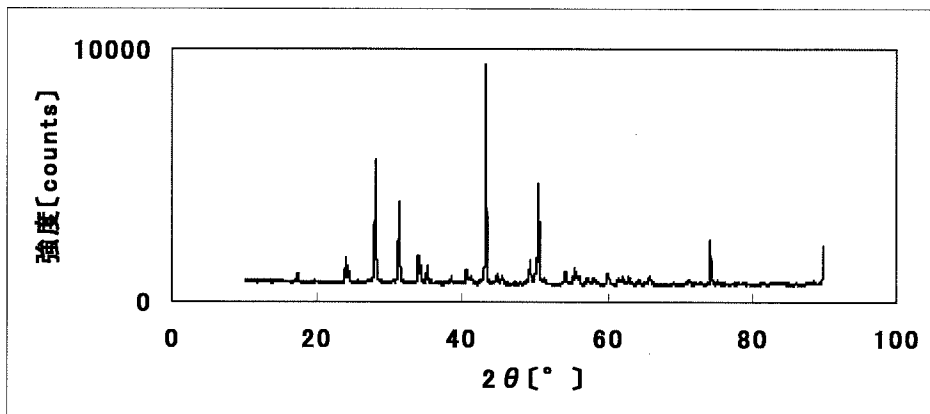
[図82]

(触媒 4 1)



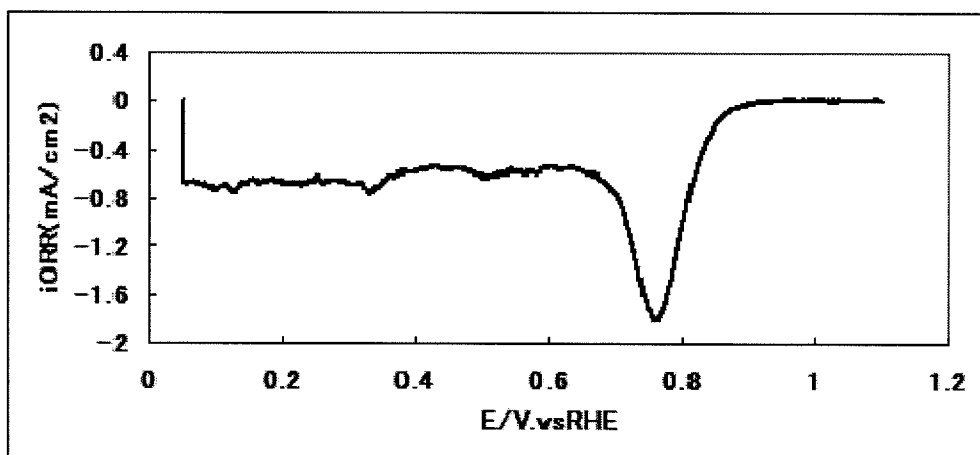
[図83]

(触媒 4 2)



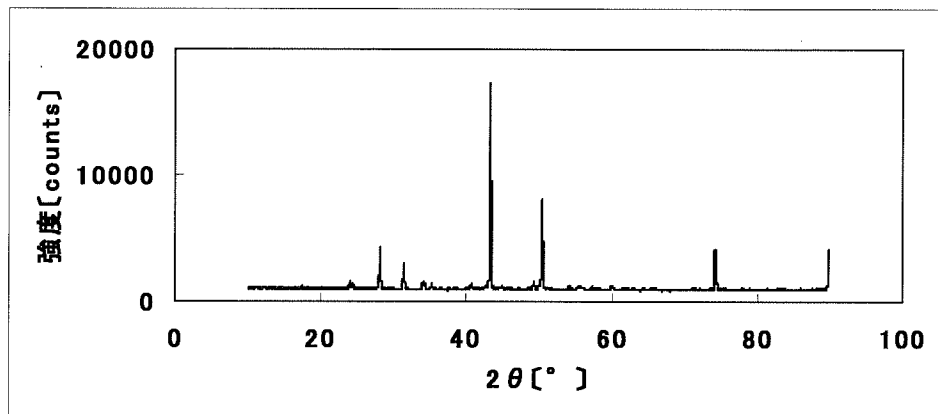
[図84]

(触媒 4 2)



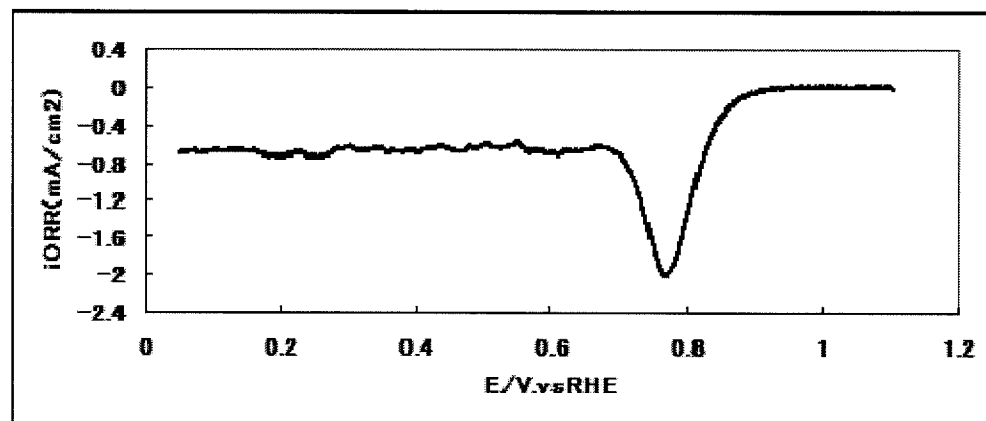
[図85]

(触媒4 3)



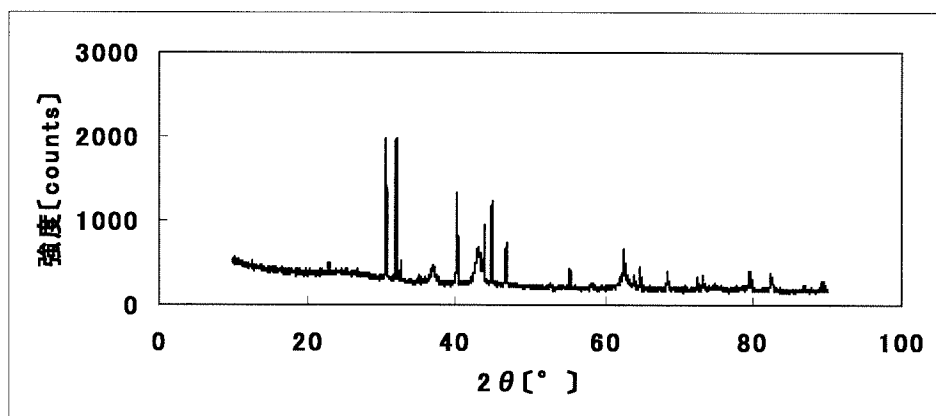
[図86]

(触媒4 3)



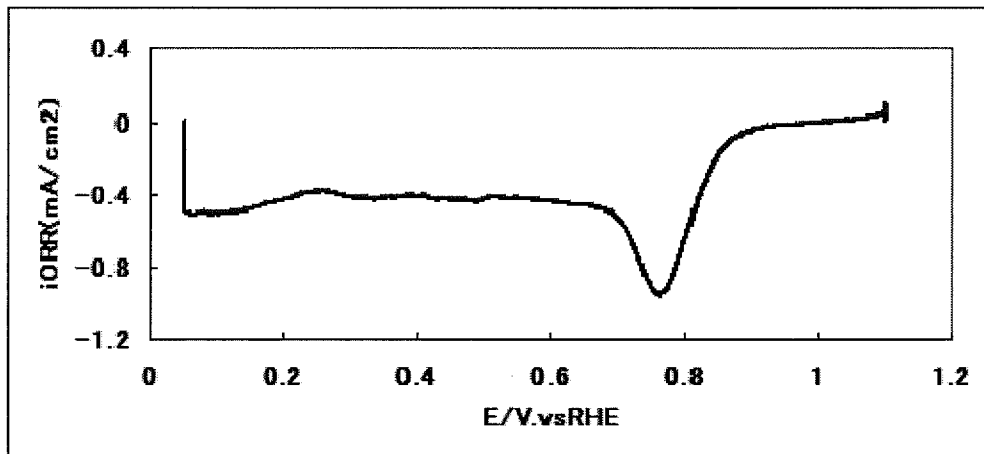
[図87]

(触媒4 4)



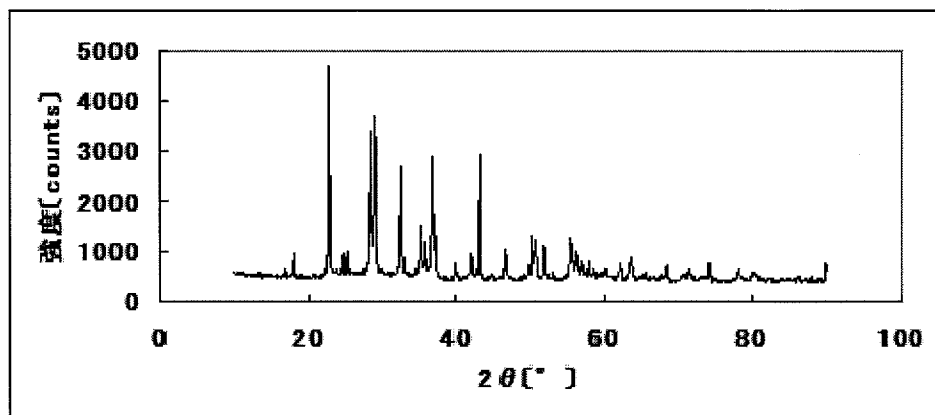
[図88]

(触媒4 4)



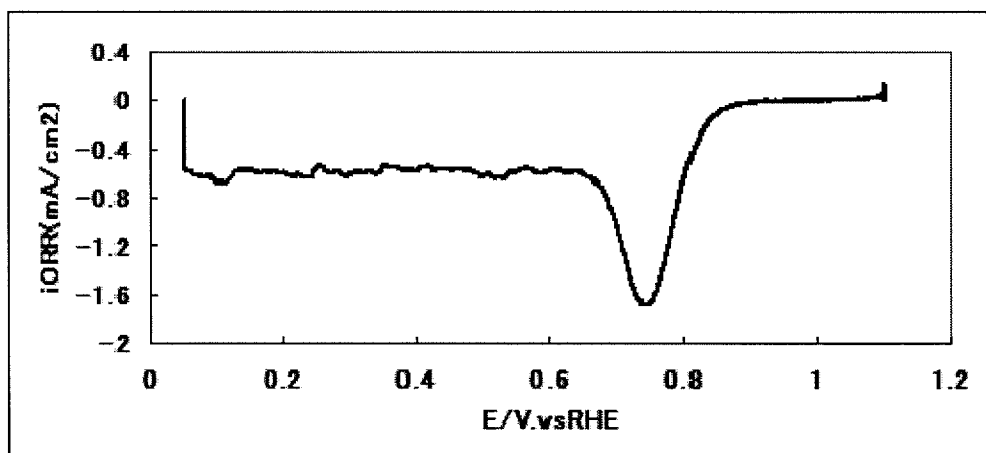
[図89]

(触媒4 5)



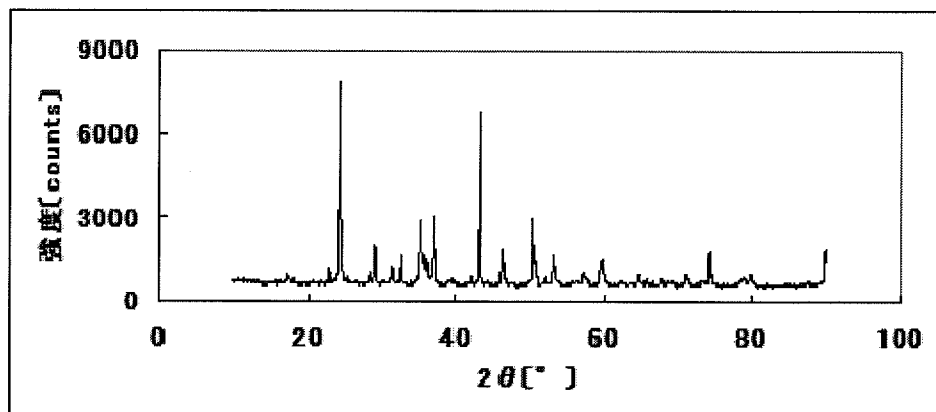
[図90]

(触媒4 5)



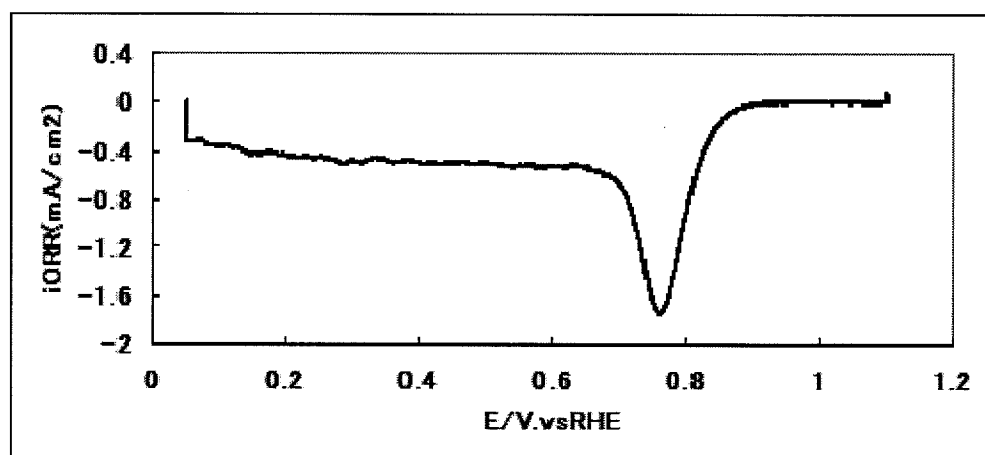
[図91]

(触媒46)



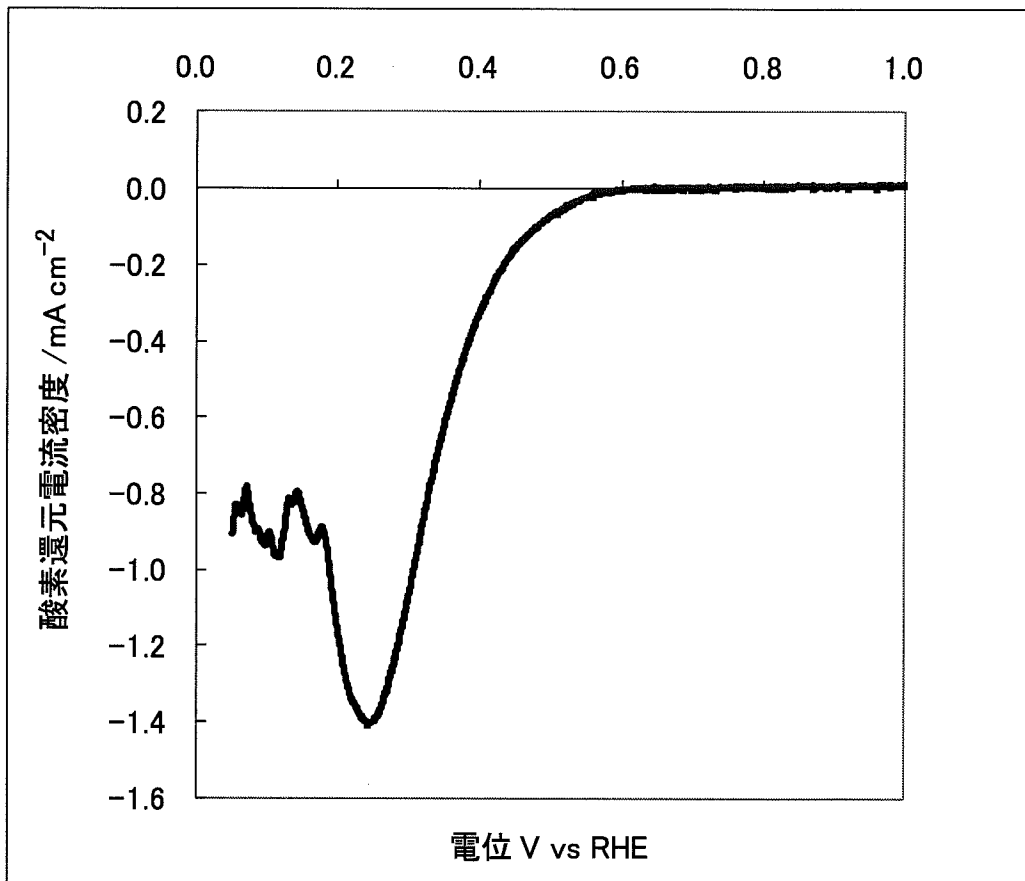
[図92]

(触媒46)



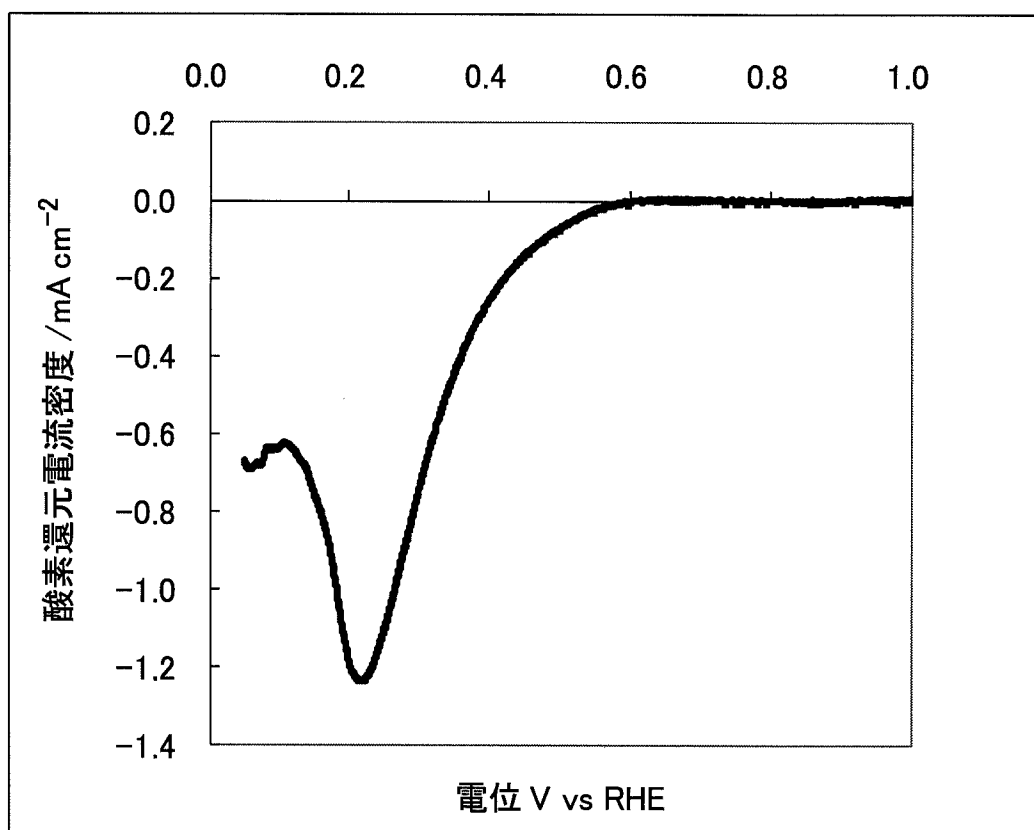
[図93]

(触媒 c 1)



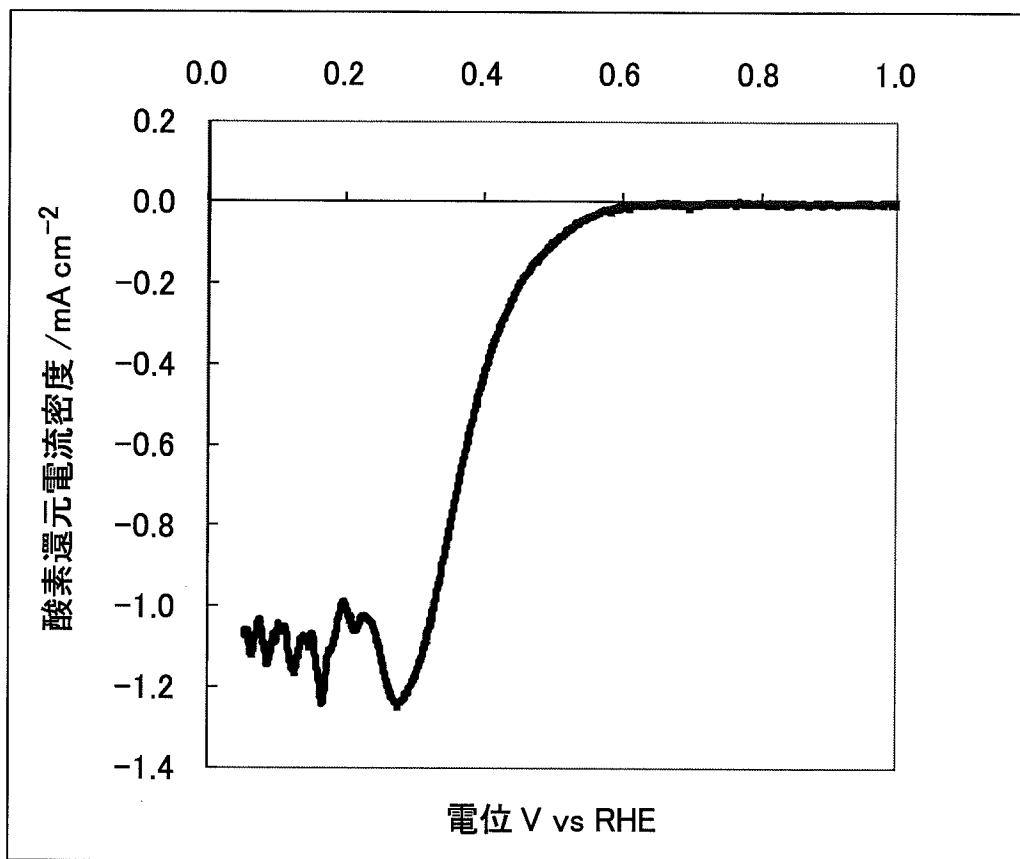
[図94]

(触媒 c 2)



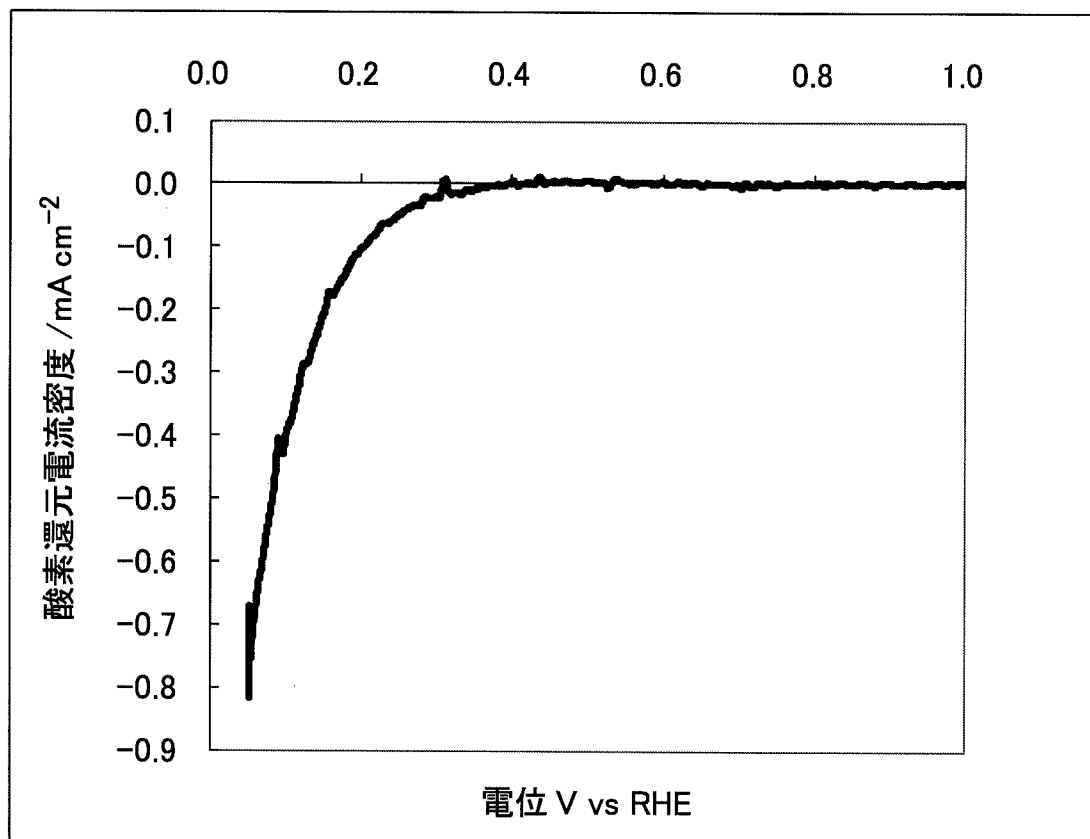
[図95]

(触媒 c 3)



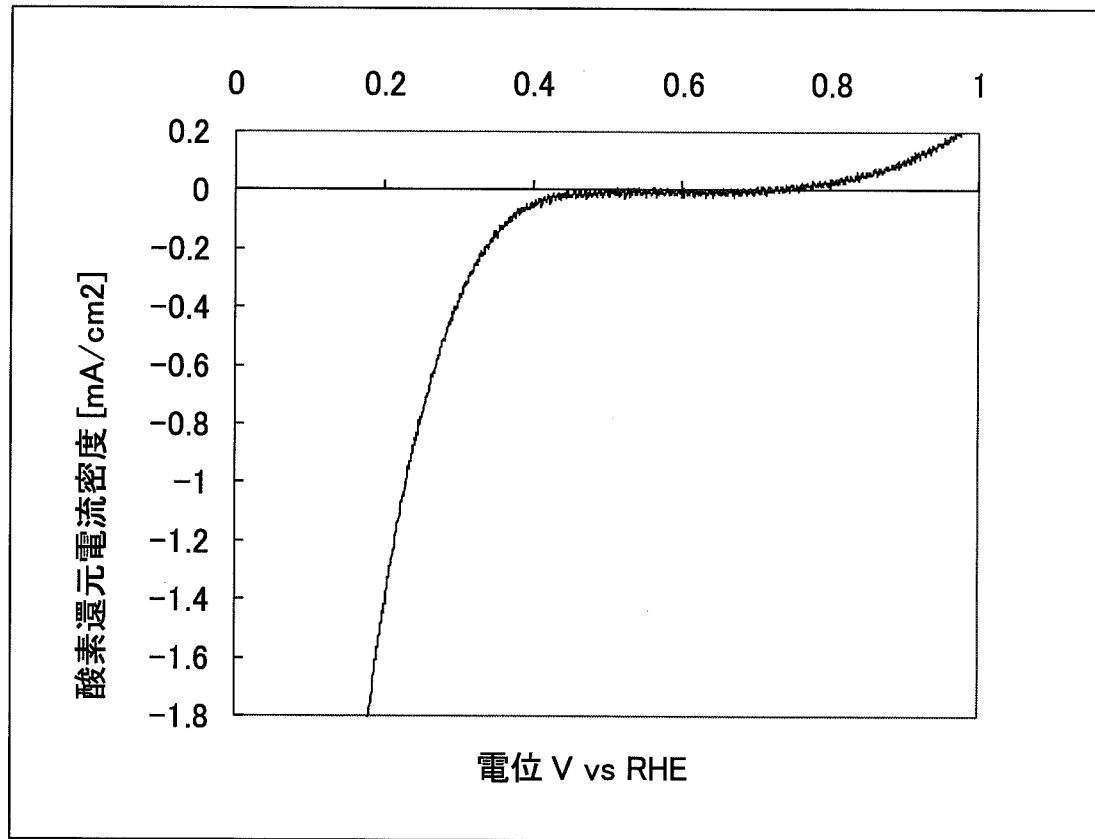
[図96]

(触媒 c 4)



[図97]

(触媒 c 5)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068184

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/88(2006.01)i, B01J31/02(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/86-4/98, H01M8/00-8/24, B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2008/111570 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 September 2008 (18.09.2008), claims 1 to 11; paragraphs [0055] to [0056], [0119] to [0129] & JP 2008-258152 A & JP 2008-270176 A & US 2010/0086823 A1 & EP 2136426 A1	1, 4, 6-16 5 2-3
Y	JP 7-324093 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 December 1995 (12.12.1995), paragraphs [0002] to [0005] (Family: none)	5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 October, 2011 (25.10.11)

Date of mailing of the international search report  
01 November, 2011 (01.11.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068184

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/028408 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 05 March 2009 (05.03.2009), claims & US 2010/0255404 A1 & EP 2187469 A1	5
Y	JP 2008-021638 A (Osaka-Shi), 31 January 2008 (31.01.2008), claims 1 to 5; paragraphs [0016] to [0026], [0046] to [0055]; table 1 & WO 2007/145147 A1	1, 4-16
Y	WO 2009/124905 A1 (ACTA S.P.A.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims & JP 2011-516254 A & US 2011/0034325 A1 & EP 2109170 A1 & EP 2286480 A1	1, 4-16
A	WO 2006/104123 A1 (Stella Chemifa Corp.), 05 October 2006 (05.10.2006), entire text & US 2009/0136810 A1 & EP 1867391 A1	1-16
E, X E, A	WO 2011/099493 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 18 August 2011 (18.08.2011), claims; paragraphs [0250] to [0342]; tables 1 to 4 (Family: none)	1, 4-16 2-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/88(2006.01)i, B01J31/02(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/86-4/98, H01M8/00-8/24, B01J21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2008/111570 A1 (住友化学株式会社) 2008.09.18, 請求項 1-11, 【0055】 - 【0056】, 【0119】 - 【0129】 & JP 2008-258152 A & JP 2008-270176 A & US 2010/0086823 A1 & EP 2136426 A1	1, 4, 6-16 5 2-3
Y	JP 7-324093 A (田中貴金属工業株式会社) 1995.12.12, 【0002】 - 【0005】 (ファミリーなし)	5
Y	WO 2009/028408 A1 (昭和電工株式会社) 2009.03.05, 請求の範囲 & US 2010/0255404 A1 & EP 2187469 A1	5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.10.2011

国際調査報告の発送日

01.11.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷川 真一

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

4038

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-021638 A (大阪市) 2008. 01. 31, 請求項 1-5, 【0016】-【0026】, 【0046】 - 【0055】, 表 1 & WO 2007/145147 A1	1, 4-16
Y	WO 2009/124905 A1 (ACTA S. P. A.) 2009. 10. 15, claims & JP 2011-516254 A & US 2011/0034325 A1 & EP 2109170 A1 & EP 2286480 A1	1, 4-16
A	WO 2006/104123 A1 (ステラケミファ株式会社) 2006. 10. 05, 全文 & US 2009/0136810 A1 & EP 1867391 A1	1-16
E, X E, A	WO 2011/099493 A1 (昭和電工株式会社) 2011. 08. 18, 請求の範囲, 【0250】 - 【0342】, 表 1-4 (ファミリーなし)	1, 4-16 2-3