

(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
2010年11月4日(04.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/126020 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 27/24 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/057414
- (22) 国際出願日: 2010年4月27日(27.04.2010)
- (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 2009-109530 2009年4月28日(28.04.2009) 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): 脇坂 安顕 (WAKIZAKA, Yasuaki) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 今井 卓也(IMAI, Takuya) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 獅々倉 利一

(SHISHIKURA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 門田隆二(MONDEN, Ryuji) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 太田 健一郎(OTA, Kenichiro) [JP/JP]; 〒1840015 東京都小金井市貫井北町3-13-4 Tokyo (JP).

(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).

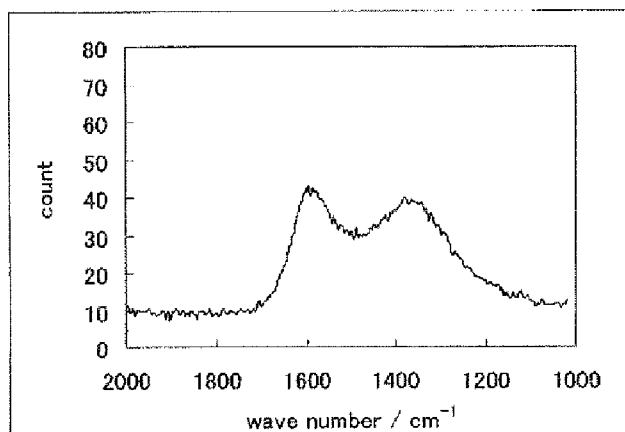
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, 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: CATALYST, METHOD FOR PRODUCTION OF SAME, AND USE OF SAME

(54) 発明の名称: 触媒およびその製造方法ならびにその用途

[図7]



(57) Abstract: Disclosed is a catalyst which does not corrode in an acidic electrolyte or at a high potential, shows excellent durability and has high ability to reduce oxygen. Specifically disclosed is a catalyst containing a metal element (M), carbon, nitrogen and oxygen, characterized in that when measured by Raman spectrometry, peaks are observed at 1340-1365 cm^{-1} and 1580-1610 cm^{-1} ; and said metal element (M) is one element selected from the group consisting of titanium, iron, niobium, zirconium and tantalum. The aforesaid catalyst does not corrode in an acidic electrolyte or at a high potential, is stable, has high ability to reduce oxygen and is less expensive than platinum. Thus, a fuel battery provided with the catalyst is relatively inexpensive and achieves good performance.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/126020 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 (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, 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))

本発明は、酸性電解質中や高電位で腐食せず、耐久性に優れ、高い酸素還元能を有する触媒を提供する。本発明の触媒は、金属元素M、炭素、窒素および酸素を含む触媒であり、ラマン分光法によって測定した際に、 1340 cm^{-1} ~ 1365 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} ~ 1610 cm^{-1} にピークが観測され、前記金属元素Mがチタン、鉄、ニオブ、ジルコニウムおよびタンタルからなる群より選択される1種であることを特徴とする。本発明の触媒は、酸性電解質中や高電位で腐食せず、安定であり、高い酸素還元能を有し、かつ白金と比べ安価である。したがって、前記触媒を備えた燃料電池は、比較的安価で性能が優れている。

明 細 書

発明の名称：触媒およびその製造方法ならびにその用途

技術分野

[0001] 本発明は触媒およびその製造方法ならびにその用途に関する。

背景技術

[0002] 触媒は、化学平衡論的に進行すべき反応の速度を、反応の活性化エネルギーを下げることによって加速させる働きがあり、合成、分解等、化学反応プロセスの多岐にわたり用いられている。触媒としては、均一系触媒と不均一系触媒とがある。このうち、均一系触媒は、例えば、溶媒中に溶解等により分散させた触媒である。このような均一系触媒を用いることによって、目的とする化合物の合成を液相中等で効率的に進行させることが可能である。一方、不均一系触媒は、担体に触媒を固定させた触媒である。このような不均一系触媒を用いることによって、目的とする物質を効率的に合成、または分解し、且つ触媒を容易に生成物質から分離回収することが可能となる。したがって、このような不均一系触媒は、規模の大きな化学合成工場において特に有用である。不均一系触媒の内、電極表面に触媒を固定させた触媒を電極触媒という。このような電極触媒を電気化学反応に用いると、より小さな過電圧で目的とする反応を進行させることが可能となる。電極触媒は、過電圧を小さくし、より多くの電気エネルギーを発生させるという目的から、特に燃料電池に必要とされている。

[0003] 燃料電池は、電解質の種類や電極の種類により種々のタイプに分類され、その代表的なものとしては、アルカリ型、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体電解質型、固体高分子型がある。この中でも低温（ -40°C 程度）から 120°C 程度で作動可能な固体高分子型燃料電池が注目を集め、近年、自動車用低公害動力源としての開発・実用化が進んでいる。固体高分子型燃料電池の用途としては、車両用駆動源や定置型電源が検討されているが、これらの用途に適用されるためには、長期間に渡る耐久性が求められている。

- [0004] この高分子固体形燃料電池は、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。
- [0005] 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。
- [0006] 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、活性が高い白金が、主として用いられてきた。しかし、白金は価格が高く、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。
- [0007] 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。長期に渡る耐久性が必要な用途には適さないという問題があった。このため酸性雰囲気下で腐食せず、耐久性の優れ、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。
- [0008] 白金に代わる触媒として、炭素、窒素、ホウ素等の非金属を含む材料が近年着目されている。これらの非金属を含む材料は、白金などの貴金属と比較して価格が安く、また資源量が豊富である。
- [0009] 非特許文献 1 では、ジルコニウムをベースとした ZrO_xN 化合物が酸素還元能を示すことが報告されている。
- [0010] 特許文献 1 には、白金代替材料として長周期表 4 族、5 族および 14 族の元素群から選ばれる 1 種以上の元素の窒化物を含む酸素還元電極材料が開示されている。
- [0011] しかしながら、これらの非金属を含む材料は、触媒として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った。
- [0012] 特許文献 2 では、二種類以上の金属を含むペロブスカイト構造をとる酸化物が白金代替の触媒となる可能性について検討されているが、実施例に示さ

れているように、効能は白金を補助する担体としての役割を超えるものではなく、十分な活性を持たない。

- [0013] なお、白金は、上記燃料電池用の触媒としてだけでなく、排ガス処理用触媒または有機合成用触媒としても有用であるが、白金は価格が高く、また資源量が限られているため、これらの用途においても代替可能な触媒の開発が求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特開2007-31781号公報
特許文献2：特開2008-4286号公報

非特許文献

- [0015] 非特許文献1：S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsuhashima, N. Kamiya, and K. Ota, Journal of The Electrochemical Society, 154 (3) B362-B369 (2007)

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しており、本発明の目的は、酸性電解質中や高電位で腐食せず、耐久性に優れ、高い酸素還元能を有する触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0017] 本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、金属元素M、炭素、窒素および酸素を含む触媒であり、少なくとも炭素—炭素—炭素結合を有し、前記金属元素Mがチタン、鉄、ニオブ、ジルコニウムおよびタンタルからなる群より選択される1種である触媒が、酸性電解質中や高電位で腐食せず、耐久性に優れ、高い酸素還元能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0018] 本発明は、例えば以下の（１）～（１４）に関する。

[0019] （１）

金属元素M、炭素、窒素および酸素を含む触媒であり、ラマン分光法によって測定した際に、 1340 cm^{-1} ～ 1365 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} ～ 1610 cm^{-1} にピークが観測され、前記金属元素Mがチタン、鉄、ニオブ、ジルコニウムおよびタンタルからなる群より選択される１種であることを特徴とする触媒。

[0020] （２）

1340 cm^{-1} ～ 1365 cm^{-1} のピークの高さをD、 1580 cm^{-1} ～ 1610 cm^{-1} のピークの高さをGとしたとき（ただし、DおよびGは、ベースライン高さを減算した高さとする。）に、 D/G が0.1以上1.0以下である（１）に記載の触媒。

[0021] （３）

ラマン分光法で標準添加法により求めたSP2結合およびSP3結合を形成する炭素の濃度が、ファーネスブラック換算で1重量%以上である（１）または（２）に記載の触媒。

[0022] （４）

組成式： $\text{MC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ （ただし、 x 、 y 、 z は原子数の比を表し、 $0.01 \leq x \leq 10000$ 、 $0.01 \leq y \leq 10$ 、 $0.02 \leq z \leq 3$ である。）で表されることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の触媒。

[0023] （５）

燃料電池用触媒であることを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載の触媒。

[0024] （６）

チタン、鉄、ニオブ、ジルコニウムおよびタンタルからなる群より選択される金属元素Mを含有する化合物のガス、炭化水素ガス、窒素化合物ガスならびに酸素化合物ガスを、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応させる工程を含むことを特徴とする（１）～（５）のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[0025] (7)

チタン、鉄、ニオブ、ジルコニウムおよびタンタルからなる群より選択される金属元素Mを含有する金属炭窒化物を、酸素ガスを含む不活性ガス中で加熱する工程を含むことを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[0026] (8)

前記加熱の温度が400～1400℃の範囲であることを特徴とする(7)に記載の触媒の製造方法。

[0027] (9)

(1)～(5)のいずれかに記載の触媒を含むことを特徴とする燃料電池用触媒層。

[0028] (10)

さらに電子伝導性粒子を含むことを特徴とする(9)に記載の燃料電池用触媒層。

[0029] (11)

燃料電池用触媒層と多孔質支持層とを有する電極であって、前記燃料電池用触媒層が(9)または(10)に記載の燃料電池用触媒層であることを特徴とする電極。

[0030] (12)

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(11)に記載の電極であることを特徴とする膜電極接合体。

[0031] (13)

(12)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。

[0032] (14)

(12)に記載の膜電極接合体を備えることを特徴とする固体高分子形燃料電池。

発明の効果

[0033] 本発明の触媒は、酸性電解質中や高電位で腐食せず、安定であり、高い酸素還元能を有し、かつ白金と比べ安価である。したがって、前記触媒を備えた燃料電池は、比較的安価で性能が優れている。

図面の簡単な説明

- [0034] [図1a] 図1 aは、一段階気相反応の反応器の模式図である。
- [図1b] 図1 bは、一段階気相反応の反応器の拡大模式図である。
- [図2] 図2は、二段階気相反応の反応器の模式図である。
- [図3] 図3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4] 図4は、実施例1の触媒(1)のラマン分光スペクトルである。
- [図5] 図5は、実施例1の触媒(1)の酸素還元能を評価したグラフである。
- [図6] 図6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7] 図7は、実施例2の触媒(2)のラマン分光スペクトルである。
- [図8] 図8は、実施例2の触媒(2)の酸素還元能を評価したグラフである。
- [図9] 図9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10] 図10は、実施例3の触媒(3)のラマン分光スペクトルである。
- [図11] 図11は、実施例3の触媒(3)の酸素還元能を評価したグラフである。
- [図12] 図12は、実施例4の触媒(3)の粉末X線回折スペクトルである。
- [図13] 図13は、実施例4の触媒(3)のラマン分光スペクトルである。
- [図14] 図14は、実施例4の触媒(3)の酸素還元能を評価したグラフである。
- [図15] 図15は、比較例1の触媒(4)の粉末X線回折スペクトルである。
- [図16] 図16は、比較例1の触媒(4)のラマン分光スペクトルである。
- [図17] 図17は、比較例1の触媒(4)の酸素還元能を評価したグラフである。

発明を実施するための形態

[0035] <触媒>

本発明の触媒は、金属元素M、炭素、窒素および酸素を含む触媒であり、

ラマン分光法によって測定した際に、 $1340\text{ cm}^{-1}\sim 1365\text{ cm}^{-1}$ および
 $1580\text{ cm}^{-1}\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ にピークが観測され、前記金属元素Mがチタ
ン、鉄、ニオブ、ジルコニウムおよびタンタルからなる群より選択される1
種であることを特徴としている。このような触媒は、酸性電解質中や高電位
で腐食せず、耐久性に優れ、高い酸素還元能を有し、かつ白金と比べ安価で
ある。前記金属元素Mが、チタン、鉄、ニオブ、またはジルコニウムである
と、材料の価格の点から考えて産業上より有用であり、チタンまたは鉄であ
ると、触媒の酸素還元能がより高くなり、特に好ましい。

[0036] また、触媒をラマン分光法によって測定した際の、 $1340\text{ cm}^{-1}\sim 1365\text{ cm}^{-1}$ 、 $1580\text{ cm}^{-1}\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ におけるピークを、順に、Dバンド、Gバンドと呼ぶ。Dバンドは結晶の欠陥に由来するピークであり、炭素間の結合のうちSP³結合の存在を示唆するピークである。また、Gバンドはグラファイト類似の結合、すなわちSP²結合によるピークである。このようなピークが観測される触媒は、SP²結合およびSP³結合を形成する炭素を含有し、電極触媒として求められる導電性および触媒活性が良好となる傾向があり、より好ましい。

[0037] 触媒をラマン分光法によって測定した際に、 $1580\text{ cm}^{-1}\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ に観測されるピークは、触媒中の炭素—炭素不飽和結合に由来するものと考えられる。さらに、ラマン分光法によって測定した際に、 $1340\text{ cm}^{-1}\sim 1365\text{ cm}^{-1}$ にピークが観測されるピークは、触媒中の炭素—炭素飽和結合に由来するものと考えられる。

[0038] 本発明者らは、触媒中に炭素—炭素—炭素結合が存在すると推定している。炭素—炭素—炭素結合を有する触媒は、酸素還元活性が高くなる傾向があり、好ましい。さらに、炭素—炭素—炭素結合のうち少なくとも一つの炭素—炭素結合が不飽和結合であると、電子を非局在化させることによって、触媒の導電性が高まる傾向があり、より好ましい。

[0039] なお、ラマン分光法によって測定した際に観測されるラマンスペクトルは、ブロードとなることもあるが、本発明において、ラマン分光法によって測

定した際に観測されるピークとは、試料にレーザーを照射し、そこから得られる散乱光を分光した中に、特異的な波数において認められるピークのことをいい、信号（S）とノイズ（N）の比（S/N）が3以上で検出できるシグナルを一つのスペクトルピークとしてみなす。ここで、ノイズ（N）は、ベースラインの幅とする。

[0040] Gバンドに由来する炭素は、結晶性が高い炭素、すなわち、電子伝導性が高く、電極触媒として必要な電子を供給するパスとなりうる炭素である。一方、Dバンドに由来する炭素は、欠陥であり、反応対象物質が吸着しやすく、反応に寄与する可能性がある。上記Dバンドに由来する炭素と、上記Gバンドに由来する炭素との割合には最適比が存在する。

[0041] したがって、本発明の触媒は、 $1340\text{ cm}^{-1}\sim 1365\text{ cm}^{-1}$ のピークの高さをD、 $1580\text{ cm}^{-1}\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ のピークの高さをGとしたとき（ただし、DおよびGは、ベースライン高さを減算した高さとする。）に、D/Gが0.1以上1.0以下であることが好ましい。D/Gが0.1以上1.0以下であると、活性が高い部位に電子が供給されると考えられ、電極触媒として望ましい。また、D/Gは0.3以上3以下であるとより好ましく、0.5以上2以下であるさらに好ましい。D/Gがこのような範囲であると、電極触媒としての活性がさらに良好となる。D/Gが0.6以上1.2以下であると、特に燃料電池触媒として極めて高い性能を有する傾向がある。

[0042] 本発明の触媒は、ラマン分光法で標準添加法により求めたSP2結合およびSP3結合を形成する炭素の濃度が、ファーネスブラック換算で1重量%以上であることが好ましく、2重量%以上であることがより好ましく、5重量%以上であることがさらに好ましい。このような濃度でSP2結合およびSP3結合を形成する炭素を含む触媒は、触媒の酸素還元活性が良好となる傾向があり、好ましい。

[0043] 本発明の触媒に含まれるSP2結合およびSP3結合を形成する炭素の濃度はラマン分光法で標準添加法により求めることができる。標準添加法とは試料に一定量の濃度で標準物質（本発明においては、ファーネスブラック（

例えば、CABOT社製カーボン VULCAN XC72)を用いる)を添加して検量線の系列を作成し、この関係線から未知試料である触媒中のSP2結合およびSP3結合を形成する炭素の濃度を定量する方法である。前記関係線の具体的な作成方法としては、定量予定の目的試料を4個以上の容器に分取し、各容器にファーネスブラック(例えば、CABOT社製カーボン VULCAN XC72)を濃度が異なるようにして加え、ラマン分光強度と濃度との関係線を作成する方法が挙げられる。ラマン分光法による測定時に強力なレーザーを当てるとサンプルが部分的に高温になってしまい、また、大気開放下で測定を行うと、空気中の酸素でサンプルが酸化してしまい、正確な結果を得られないことがある。該測定を精密に行うためには、サンプルをガラス製サンプルチューブに入れ、アルゴン封入をして、外気を遮断した状態でサンプルにレーザーを照射して測定を行う。

[0044] 本発明の触媒は、組成式： $MC_xN_yO_z$ (ただし、 x 、 y 、 z は原子数の比を表し、 $0.01 \leq x \leq 10000$ 、 $0.01 \leq y \leq 10$ 、 $0.02 \leq z \leq 3$ である。)で表されることが好ましい。

[0045] また、組成式： $MC_xN_yO_z$ において、 x 、 y 、 z は、 $0.01 \leq x \leq 1000$ 、 $0.01 \leq y \leq 6$ 、 $0.02 \leq z \leq 2.5$ であることがより好ましく、 $0.01 \leq x \leq 500$ 、 $0.01 \leq y \leq 5$ 、 $0.02 \leq z \leq 2$ であることがさらに好ましく、 $0.01 \leq x \leq 10$ 、 $0.01 \leq y \leq 5$ 、 $0.02 \leq z \leq 2$ であることが特に好ましく、 $0.01 \leq x \leq 2$ 、 $0.01 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 2$ であることが極めて好ましい。組成式： $MC_xN_yO_z$ における x 、 y 、 z が、前記範囲内であると、触媒の活性がより高くなる傾向がある。

[0046] 本発明における触媒は、触媒の元素分析を行ったときに金属元素M、炭素、窒素および酸素が検出されれば、金属元素M、炭素、窒素および酸素を含む単一の化合物であってもよく、金属元素Mの酸化物、金属元素Mの炭化物、金属元素Mの窒化物、金属元素Mの炭窒化物、金属元素Mの炭酸化物、金属元素Mの窒酸化物などを含む混合物(ただし、金属元素M、炭素、窒素および酸素を含む化合物を含んでいてもいなくてもよい。)であってもよい。

[0047] 本発明の触媒が混合物である場合には、それぞれの化合物における炭素、窒素、酸素の割合を個別に決定するのは困難である。しかしながら、本発明の触媒全体における炭素、窒素、酸素の割合が、上述したような組成式： $M C_x N_y O_z$ を満たす触媒であれば、活性が高くなる傾向がある。

[0048] 本発明の触媒は燃料電池用触媒であることが好ましい。

[0049] 本発明の触媒の、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0.5V（vs. NHE）以上である。

〔測定法（A）：

電子伝導性粒子であるカーボンに分散させた触媒が1重量%となるように、該触媒およ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：100～300m²/g）（例えばキャボット社製 XC-72）を用い、触媒とカーボンとが重量比で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（重量比）＝2：1を用いる。

[0050] 前記懸濁液を、超音波をかけながら10μlを採取し、すばやくグラッシーカーボン電極（直径：5.2mm）上に滴下し、120℃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。この滴下および乾燥操作を、カーボン電極表面に1.0mg以上の燃料電池触媒層が形成されるまで行う。

[0051] 次いでナフィオン（登録商標）（デュポン社 5%ナフィオン溶液（DE521））を純水で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10μl滴下する。これを、120℃で1時間乾燥する。

[0052] このようにして、得られた電極を用いて、酸素雰囲気および窒素雰囲気、0.5mol/dm³の硫酸溶液中、30℃の温度で、同濃度の硫酸溶液中での可逆水素電極を参照電極とし、5mV/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0.5μA/cm²以上の差が現れ始める電位を酸素還

元開始電位とする。]

上記酸素還元開始電位が0.7V (vs. NHE) 未満であると、前記触媒を燃料電池のカソード用の触媒として用いた際に過酸化水素が発生することがある。また酸素還元開始電位は0.85V (vs. NHE) 以上であることが、好適に酸素を還元するために好ましい。また、酸素還元開始電位は高い程好ましく、特に上限は無いが、理論値の1.23V (vs. NHE) である。

[0053] 上記触媒を用いて形成された本発明の燃料電池用触媒層は酸性電解質中において0.4V (vs. NHE) 以上の電位で使用されることが好ましく、電位の上限は、電極の安定性により決まり、酸素が発生する電位のおよそ1.23V (vs. NHE) まで使用可能である。

[0054] この電位が0.4V (vs. NHE) 未満の場合、化合物の安定性という観点では全く問題はないが、酸素を好適に還元することができず、燃料電池に含まれる膜電極接合体の燃料電池用触媒層としての有用性は乏しい。

[0055] 本発明の触媒を電極触媒として使用するためには、導電性を付与するための添加剤、具体的には、電子伝導性粒子であるバルカンXC72、ケッチェンブラックなどに代表されるカーボンブラックなどを配合させて用いることがある。しかしながら、本発明の触媒は、導電性を向上させるための添加剤を配合しなくても、元素分析を行った際に炭素が検出される。

[0056] 本発明の触媒は、例えば、前記金属元素Mを含有する化合物のガス、炭化水素ガス、窒素化合物ガスならびに酸素化合物ガスを600~1600℃で反応させることによって得ることができ、また、前記金属元素Mを含有する金属炭窒化物を、酸素ガスを含む不活性ガス中で加熱することによっても得ることができる。これらの触媒の製造方法について以下詳述する。

[0057] <触媒の製造方法>

本発明の触媒の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、気相法による触媒の製造方法、固相法による触媒の製造方法が挙げられる。

[0058] 気相法による触媒の製造方法は、チタン、鉄、ニオブ、ジルコニウムおよ

びタンタルからなる群より選択される金属元素Mを含有する化合物のガス、炭化水素ガス、窒素化合物ガスならびに酸素化合物ガスを、600～1600℃で反応させる工程を含むことを特徴としている。

[0059] 固相法による触媒の製造方法は、チタン、鉄、ニオブ、ジルコニウムおよびタンタルからなる群より選択される金属元素Mを含有する金属炭窒化物を、酸素ガスを含む不活性ガス中で加熱する工程を含むことを特徴としている。

[0060] [気相法による触媒の製造方法]

気相法による触媒の製造方法として、例えば、気相一段階反応法、気相二段階反応法が挙げられる。

[0061] (気相一段階反応法)

気相一段階反応法は、例えば、図1aに示されるような反応器1を用いて、一段階で反応を完了させる方法である。反応を一段階でさせる場合、例えば、炭化水素ガス、窒素化合物ガスおよび酸素化合物ガスを窒素ガス等で希釈したガスが流れている雰囲気中に、金属元素Mを含有する化合物のガスを窒素ガス等で希釈したガスを供給し、金属元素Mを含有する化合物のガス、炭化水素ガス、窒素化合物ガスならびに酸素化合物ガスを、600～1600℃で反応させることによって、目的とする触媒を得ることができる。気相一段階反応法による触媒の製造方法は、一段階で反応を完了させて触媒を得ることができるので、工程管理上有利であり、好ましい。

[0062] 前記反応温度としては、800℃以上であることがより好ましく、900℃以上であることがさらに好ましく、1000℃以上であることが特に好ましい。このような温度で反応させた場合、均一核発生に十分なエネルギーを与えることができ、高比表面積を持つ微粒子の触媒を得ることができる。前記反応温度の上限は、特に限定されないが、経済上1600℃以下であることが好ましい。

[0063] 前記反応の圧力としては、 $0.50 \times 10^5 \sim 20 \times 10^5$ Paであることが好ましく、 $0.80 \times 10^5 \sim 1.20 \times 10^5$ Paであることがより好ましく

、 $0.90 \times 10^5 \sim 1.05 \times 10^5$ Paであることがさらに好ましい。当該反応においては、アンモニアガス等の臭気が強いガスを用いる場合があるため、当該ガスが外部に漏れないよう反応器内圧力を外界の圧力よりも小さくすることが好ましい。そこで、例えば、バルブで吸引流量を調節しながら、反応器内からダイヤフラムポンプを用いて排気を行うことによって、反応器内を一定の圧力に維持することが好ましい。

[0064] 反応器内には図1bに示されるように、導入される複数種類のガスが混合される前に予熱をされる部位（以下「予熱部」とも記す。）が存在する。この予熱部は、前記反応温度 $\pm 100^\circ\text{C}$ に保たれている。

[0065] それぞれの反応ガスが反応器内の予熱部に滞留している平均時間（以下「予熱部平均滞留時間」とも記す。）は、「予熱部体積（ml）」／「反応ガス流量（ml／秒）」と定義する。反応ガスが予熱部を流れる経路として、ノズル内流路およびノズル外流路の2種類ある。これらの2種類の流路の両方において、予熱部平均滞留時間は、0.1秒以上4000秒以下であることが好ましく、0.2秒以上2000秒以下であることがより好ましく、0.3秒以上1000秒以下であることがさらに好ましい。予熱部平均滞留時間が長いほど、ガスは充分昇温されて反応部で反応するため好ましいが、予熱部平均滞留時間が過度に長くなると、生産性が低くなることがある。

[0066] また、図1bに示されるように反応器内には「反応部」が存在する。この反応部は、導入される複数種類のガスが混合されたのちに実際に反応が起こる部位である。

[0067] それぞれの反応ガスが反応器内の反応部に滞留している平均時間（以下「反応部平均滞留時間」とも記す。）は、「反応部体積（ml）」／「反応ガス流量（ml／秒）」と定義する。この反応部平均滞留時間が、実質的に当該反応の反応時間に当たる。この反応部平均滞留時間は、0.001秒以上400秒以下であることが好ましく、0.005秒以上20秒以下であることがより好ましく、0.1秒以上5秒以下であることがさらに好ましい。反応部平均滞留時間が長いほど、ガスは充分混合し、反応時間が長くなり、未

反応となる原料ガスの割合が小さくなるため好ましいが、反応部平均滞留時間が過度に長くなると、粒子の成長、凝集を引き起こし、得られる触媒の特性が低下することがある。

[0068] (気相二段階反応法)

気相二段階反応法は、例えば、図2に示されるような反応器2および反応器3を用いて、反応を二段階で進行させる方法である。二段階で反応させる場合、例えば、一段階目において、炭化水素ガス、窒素化合物ガスを窒素ガス等で希釈したガスが流れている雰囲気中に、金属元素Mを含有する化合物のガスを窒素ガス等で希釈したガスを供給し、金属元素Mを含有する化合物のガス、炭化水素ガスおよび窒素化合物ガスを反応させることによって、金属元素M、炭素および窒素が化合した物質を製造することが可能である。さらに、二段階目において、一段階目で得られる反応生成物を捕集せずに、直接二段階目の反応器3に供給し、酸素化合物ガス、例えば水と反応させることにより、目的とする触媒を得ることが可能である。

[0069] 反応を二段階に分けて行う場合、一段階目と二段階目の反応温度を別個に設定することが可能である。したがって、それぞれの段階において反応を達成するための最適な最低温度に設定することが可能であるため、過剰な昇温による粒成長を防ぐことができ、比較的微粒子の触媒を得ることが容易である。

[0070] 反応を二段階で行う際には、一段階目の反応温度を高く設定すると、一段階目で金属元素M-炭素結合が形成され易くなる。金属元素M-炭素結合が形成されると触媒活性の観点から、また、触媒に含有される炭素が消費される速度が小さくなるため好ましい。

[0071] 一段階目の反応温度は、1000℃以上であることが好ましく、1300℃以上であることがより好ましく、1500℃以上であることがさらに好ましい。このような反応温度であると、得られる触媒に金属元素M-炭素結合が残留する傾向があり好ましい。

[0072] 一段階目の反応温度の上限は、特に限定されないが、1800℃以下であ

ることが好ましい。

[0073] 一段階目の反応の圧力としては、 $0.60 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であることが好ましく、 $0.90 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であることがより好ましく、 $0.95 \times 10^5 \sim 1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ であることがさらに好ましい。当該反応においては、アンモニアガス等の臭気が強いガスを用いる場合があるため、当該ガスが外部に漏れないよう反応器内圧力を外界の圧力よりも小さくすることが好ましい。そこで、上述した気相一段階反応法と同様に、バルブで吸引流量を調節しながら、反応器内からダイヤフラムポンプを用いて排気を行うことによって、反応器内を一定の圧力に維持することが好ましい。

[0074] 一段階目の反応器においても、上述した気相一段階反応法と同様に「予熱部」が存在する。予熱部平均滞留時間は、「予熱部体積 (ml)」 / 「反応ガス流量 (ml / 秒)」と定義する。反応ガスが予熱部を流れる経路として、ノズル内流路およびノズル外流路の2種類ある。これらの2種類の流路の両方において、予熱部平均滞留時間は、0.05秒以上400秒以下であることが好ましく、0.1秒以上200秒以下であることがより好ましく、0.2秒以上50秒以下であることがさらに好ましい。予熱部平均滞留時間が長いほど、ガスは充分昇温されて反応部で反応するため好ましいが、予熱部平均滞留時間が過度に長くなると、生産性が低くなることがある。

[0075] 一段階目の反応器における反応部平均滞留時間は、0.001秒以上200秒以下であることが好ましく、0.005秒以上20秒以下であることがより好ましく、0.05秒以上4秒以下であることがさらに好ましい。反応部平均滞留時間が長いほど、ガスは充分に混合し、反応時間が長くなり、未反応となる原料ガスの割合が小さくなるため好ましいが、反応部平均滞留時間が過度に長くなると、粒子の成長、凝集を引き起こし、得られる触媒の特性が低下することがある。

[0076] また、二段階目の反応においては、一段階目で形成された金属化合物に対して、酸素化合物を反応させるが、当該反応温度は、 800°C 以上であることがより好ましく、反応速度を向上させるために 900°C 以上であることが

さらに好ましく、 1000°C 以上であると得られる触媒の活性が高く特に好ましい。

[0077] 二段階目の反応温度の上限は、特に限定されないが、 1300°C 以下であることが好ましい。

[0078] 二段階目の反応の圧力としては、 $0.40 \times 10^5 \sim 15 \times 10^5 \text{ Pa}$ であることが好ましく、 $0.60 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であることがより好ましく、 $0.90 \times 10^5 \sim 1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ であることがさらに好ましい。当該反応において、上述した気相一段階反応法と同様に、バルブで吸引流量を調節しながら、反応器内からダイヤフラムポンプを用いて排気を行うことによって、反応器内を一定の圧力に維持することが好ましい。

[0079] 二段階目の反応器には、通常ノズルが存在しない。

[0080] それぞれの反応ガスが反応器内の反応部に滞留している平均時間（以下「反応部平均滞留時間」とも記す。）は、「反応部体積（ ml ）」／「反応ガス流量（ $\text{ml}/\text{秒}$ ）」と定義する。この反応部平均滞留時間が、実質的に当該反応の反応時間に当たる。この反応部平均滞留時間は、 0.01 秒以上 20000 秒以下であることが好ましく、 0.1 秒以上 10000 秒以下であることがより好ましく、 0.5 秒以上 500 秒以下であることがさらに好ましい。反応部平均滞留時間が長いほど、ガスは十分に混合し、反応時間が長くなり、未反応となる原料ガスの割合が小さくなるため好ましいが、反応部平均滞留時間が過度に長くなると、粒子の成長、凝集を引き起こし、得られる触媒の特性が低下することがある。

[0081] （気相法に用いる原料）

気相法による触媒の製造方法に用いる金属元素Mを含有する化合物のガスの原料としては、例えば、金属元素Mのハロゲン化物、塩化チタン、塩化鉄、塩化ニオブ、塩化ジルコニウム、塩化タンタル、臭化チタン、臭化鉄、臭化ニオブ、臭化ジルコニウム、臭化タンタル、ヨウ化チタン、ヨウ化鉄、ヨウ化ニオブ、ヨウ化ジルコニウム、ヨウ化タンタル、金属アルコキシド、例えばチタンメトキシド、鉄メトキシド、ニオブメトキシド、ジルコニウムメ

トキシド、タンタルメトキシド、チタンエトキシド、鉄エトキシド、ニオブエトキシド、ジルコニウムエトキシド、タンタルエトキシド、チタンプロポキシド、鉄プロポキシド、ニオブプロポキシド、ジルコニウムプロポキシド、タンタルプロポキシド、チタンブトキシド、鉄ブトキシド、ニオブブトキシド、ジルコニウムブトキシド、タンタルブトキシド等が挙げられる。この中でも原料の入手の容易さから、塩化チタン、塩化鉄、塩化ニオブ、塩化ジルコニウム、塩化タンタルを用いることが好ましい。また、外気と遮断しながら原料の供給量を制御する場合、常温で液体である原料、例えば、塩化チタン又は上記の金属アルコキシドを用いると、供給量の制御が容易であり好ましい。

[0082] 金属元素Mを含有する化合物のガスの原料を、例えば、定量フィーダー、シリンジポンプ、チューブポンプ等を用いて、ガラス製の蒸発器に供給し、ガス化する。ガス化した原料を反応器に供給することによって反応を行う。この際、ガス化した原料ガスを、そのまま反応器に供給してもよいが、反応性が低く安価なガス、例えば窒素ガス、アルゴンガスで希釈して供給することが好ましい。希釈をすることによって、より高比表面積、すなわち、一次粒子が小さい触媒を得ることが可能である。

[0083] また、金属元素Mを含む化合物のガスを不活性なガスで希釈することによって、金属元素Mを含有する化合物のガスが反応器中で反応対象と混合するときの流速を制御することができる。このとき反応器中で反応対象ガスとなるのは、後述するような、炭化水素ガス、窒素化合物ガス（例えば、アンモニアガス等）、酸素化合物ガスあるいはこれらの内2種または3種のガスの混合ガスである。

[0084] 金属元素Mを含む化合物のガスの希釈率（（希釈用ガス体積／金属元素Mを含む化合物のガスの体積）×100）は、100%以上であることが好ましく、さらに200%以上であるとより微粒子の触媒を得ることができ、500%以上であるとさらに高い比表面積の触媒を得ることができる。微粒子で高い比表面積を有する触媒は、高活性であり好ましい。また、あまり希釈

率が高すぎると、金属元素M-炭素結合を形成するために1600℃以上という超高温が必要になったり、化学平衡が原料ガス側に偏り、原料ガスが未反応のまま捕集系に出てきて好ましくないため、希釈率は10000%以下であることが好ましい。単位時間当たりの生産性を高めるためには、希釈率は5000%以下であることがより好ましい。

[0085] 本発明の製造に用いられる炭化水素ガスは、特に制限がないが、メタンガス、エタンガス、プロパンガス、ブタンガス、ヘキサンガス、ヘプタンガス、ベンゼンガス等を用いることができる。この中でも、反応性が高く、比較的低温においても金属元素M-炭素結合を形成することが可能であり、反応に必要なエネルギーが小さくなることから、メタンガスを用いることが好ましい。また、産業上容易に入手可能であり、安価であることからプロパンガスを用いることも好ましい。

[0086] 上記炭化水素ガスを、そのまま反応器に供給してもよいが、反応性が低く安価なガス、例えば窒素ガス、アルゴンガスで希釈して供給することがより好ましい。希釈をすることによって、より高比表面積、すなわち、一次粒子が小さい触媒を得ることが可能である。

[0087] 炭化水素ガスの希釈率（（希釈用ガス体積／炭化水素ガス体積）×100）は50%以上であることが好ましく、さらに100%以上であるとより微粒子の触媒を得ることができ、200%以上であるとさらに高い比表面積の触媒を得ることができる。微粒子で高い比表面積を有する触媒は、高活性であり好ましい。また、あまり希釈率が高すぎると、金属元素M-炭素結合を形成するために1600℃以上という超高温が必要になったり、化学平衡が原料ガス側に偏り、炭化水素ガスが未反応のまま捕集系に出てきて好ましくないため、希釈率は5000%以下であることが好ましい。単位時間当たりの生産性を高めるためには、希釈率は2500%以下であることが好ましい。

[0088] 本発明の製造に用いられる窒素化合物ガスは、特に制限がないが、アンモニアガス、N₂Oガス、NOガス、アセトニトリルガス、ヒドロキシルアミン

ガス等を用いることができる。これらのガスのうち、アンモニアガス、アセトニトリルガスは化合物自体が比較的安定で取り扱いやすく好ましい。また、アンモニアガスであると金属元素M、あるいは炭素との反応性が高く、比較的低温においても目的とする触媒が得られるため好ましい。

[0089] また、原料である窒素化合物ガスは、そのまま反応器に供給してもよいが、反応性が低く安価なガス、例えば窒素ガス、アルゴンガスで希釈して供給することがより好ましい。希釈をすることによって、より高比表面積、すなわち、一次粒子が小さい触媒を得ることが可能である。

[0090] 窒素化合物ガスの希釈率（（希釈用ガス体積／窒素化合物ガス体積）×100）は100%以上であることが好ましく、さらに200%であるとより微粒子の触媒を得ることができ、500%以上であるとさらに高い比表面積の触媒を得ることができる。微粒子で高い比表面積を有する触媒は、高活性であり好ましい。また、金属元素M-窒素結合は金属元素M-炭素結合よりも容易に形成されるため、少なくとも窒素化合物ガスは、炭化水素濃度より低濃度で供給されることが好ましく、反応器に供給される窒素化合物ガスの時間当たりの総量体積も、炭化水素ガスの時間当たりの総量体積よりも小さいことが好ましい。

[0091] また、窒素化合物ガスの希釈率が高すぎると金属元素M-窒素結合を形成するために1200℃以上という高温が必要になったり、化学平衡が原料ガス側に偏り、窒素化合物ガスが未反応のまま捕集系に出てきて好ましくないため、希釈率は20000%以下であることが好ましい。単位時間当たりの生産性を高めるためには、希釈率は10000%以下であることが好ましい。

[0092] 上述のとおり、金属元素Mを含有する化合物のガスと反応させるために供給される、炭化水素ガス、窒素化合物ガスの希釈率には適切な値が存在する。炭化水素ガスおよび窒素化合物ガスは小規模なスケールの実験ではフロー式流量計あるいは流量制御機能付マスフローメーターを用いて流量制御を行うことができる。小規模な量の触媒を製造する際には、より精密な流量制

御が可能である、マスフローメーターを用いることが好ましい。

[0093] また、大規模な量の触媒を製造する際には、液化炭化水素、あるいは液体の窒素化合物に対し、定量の熱量をヒーターで与えることによって、一定量の流速で炭化水素ガス、窒素化合物ガス（例えば、アンモニアガス等）を得ることができる。したがって、高価なマスフローメーターを使用しなくても、目的の量の炭化水素ガス、窒素化合物ガス（例えば、アンモニアガス等）を反応器に供給することが可能であり、工業上大規模で触媒を製造するためには、上記のような加温熱量による供給量制御の方が好ましい。

[0094] 本発明の製造方法においては、動作機構は必ずしも明らかではないが、酸素化合物、例えば、酸素、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールをガス化し、反応系に供給すると、得られる触媒の活性が向上して好ましい。この中でも特に酸素、水、メタノールが価格の面からも、また、反応性の高さからも好ましい。さらに、これらの酸素化合物の中でも、より安全に爆発を防ぎながら目的とする反応を進めることができるため、水を用いることがより好ましい。これらの酸素化合物は、そのまま反応器に供給してもよいが、反応性が低く、安価なガス、例えば窒素ガス、アルゴンガスで希釈して供給することがより好ましい。希釈をすることによって、より高比表面積、すなわち、一次粒子が小さい触媒を得ることが可能である。

[0095] 酸素化合物ガスの希釈率（（希釈用ガス体積／酸素化合物ガス体積）× 100）は1000%以上であることが好ましく、さらに2000%であるとより微粒子の触媒を得ることができ、5000%以上であるとさらに高い比表面積の触媒を得ることができる。微粒子で高い比表面積を有する触媒は、高活性であり好ましい。

[0096] また、酸素化合物ガスは、金属元素Mに対しても、炭素に対しても、反応（酸化）が進行しやすいため、酸素化合物ガス濃度は、炭化水素ガス濃度、窒素化合物ガス濃度より低濃度で供給されることが好ましく、反応器に供給される酸素化合物ガスの時間当たりの総量体積も、炭化水素ガス、あるいは窒素化合物ガスの時間当たりの総量体積よりも小さいことが好ましい。

[0097] 本発明の触媒の製造方法において、上述した反応時に金属元素Mを起点として炭素結合が延伸していき、結果として金属元素M—炭素—炭素—炭素結合が形成されていると考えられる。また、本発明の製造方法によって得られる触媒は、金属元素Mが存在することによって酸素還元活性を示すと考えられるため、金属元素M—炭素間に化学的な結合が存在すると推定される。

[0098] 本発明の触媒は、上述した反応工程由来の不純物、例えば、出発原料や副生成物を含んでいることがある。触媒中に金属元素M—炭素—炭素—炭素結合があり、該結合が高濃度で存在することが触媒活性の発現にとって望ましいが、出発原料や副生成物が存在していてもよい。出発原料や副生成物は、導電性の向上などにより、触媒の性能の発現を助けることがある。出発原料や副生成物としては、特に制限はないが、金属元素Mの、酸化物、窒化物、炭化物、炭窒化物などが挙げられ、この中でも金属元素Mの酸化物を1重量%以上含んでいることが望ましい。さらに望ましくは5重量%以上である。金属元素Mの酸化物が触媒中に含まれていることはX線回折測定によって確認することができる。

[0099] X線回折測定における回折線ピークとは、試料（結晶質）に様々な角度でX線を照射した場合に、特異的な回折角度および回折強度で得られるピークのことをいう。本発明においては、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一つの回折線ピークとしてみなす。ここで、ノイズ（N）は、ベースラインの幅とする。

[0100] X線回折法の測定装置としては、例えば粉末X線解析装置：リガク RAD-RXを用いて行うことができ、その測定条件としては、X線出力（Cu-K α ）：50kV、180mA、走査軸： $\theta/2\theta$ 、測定範囲（ 2θ ）： $10^\circ \sim 89.98^\circ$ 、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° 、 0.15mm 、ゴンオメーター半径： 185mm で行うことができる。

[0101] [固相法による触媒の製造方法]

固相法による触媒の製造方法は、例えば、前記金属元素Mを含有する化合

物、炭素源となる原料、窒素源となる原料を含んだ混合物を固相で加熱することにより、金属元素Mを含有する金属炭窒化物を得る工程（以下「固相工程1」とも記す。）と、金属元素Mを含有する金属炭窒化物を、酸素ガスを含む不活性ガス中で加熱する工程（以下「固相工程2」とも記す。）とを含んでいる。

[0102] （固相工程1）

固相工程1は、前記金属元素Mを含有する化合物、炭素源となる原料、窒素源となる原料を含んだ混合物を固相で加熱することにより、金属元素Mを含有する金属炭窒化物を得る工程である。

[0103] 固相工程1における加熱温度は、通常500℃～2200℃の範囲であり、好ましくは800～2000℃の範囲である。前記加熱温度が前記範囲内であると、得られる金属炭窒化物の結晶性が高くなり、また、未反応物が少なくなる傾向がある。前記加熱温度が500℃未満であると、得られる金属炭窒化物の結晶性が低く、反応性が低い傾向があり、2200℃以上であると、得られる金属炭窒化物がより焼結しやすく、その結晶が大きくなる傾向がある。

[0104] 固相工程1において、金属炭窒化物の窒素源となる原料としては、例えば、窒素ガスまたは窒素化合物混合ガスなどが挙げられる。

[0105] 固相工程1に用いられる原料の金属元素Mを含有する化合物としては、金属元素Mの酸化物、炭化物、窒化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩等のカルボン酸塩、リン酸塩などが挙げられる。酸化物としては、酸化チタン、酸化鉄、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、水酸化チタン、水酸化鉄、水酸化ニオブ、水酸化ジルコニウム、水酸化タンタルが、入手の容易さから好ましい。炭化物としては、炭化チタン、炭化鉄、炭化ニオブ、炭化ジルコニウム、炭化タンタルが好ましい。また窒化物としては、窒化チタン、窒化鉄、窒化ニオブ、窒化ジルコニウム、窒化タンタルが好ましい。炭酸塩としては、炭酸チタン、炭酸鉄、炭酸ニオブ、炭酸ジルコニウム、炭酸タンタルが好ましい。これらの金属元素Mを含有する化合

物は、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

- [0106] 金属炭窒化物の炭素源となる原料としては、例えば、炭素が挙げられる。炭素には、カーボン、カーボンブラック、グラファイト、黒鉛、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、フラーレンが挙げられる。カーボンの粉末の粒径がより小さいと、比表面積が大きくなり、酸化物との反応がしやすくなるため好ましい。例えば、カーボンブラック（比表面積：100～300 m²/g、例えばキャボット社製 XC-72）などが好適に用いられる。
- [0107] いずれの原料を用いても、固相工程1により得られる金属炭窒化物を、酸素化合物を含む不活性ガス中で加熱することにより得られる触媒は、酸素還元開始電位が高く活性がある。
- [0108] （固相工程2）
- 次に、上記固相工程1で得られた金属炭窒化物を、酸素ガスを含む不活性ガス中で加熱することにより、金属炭窒酸化物を得る工程について説明する。
- [0109] 上記不活性ガスとしては、窒素、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、クリプトンガス、キセノンガスおよびラドンガスが挙げられる。窒素およびアルゴンガスが、比較的入手しやすい点で特に好ましい。
- [0110] 固相工程2における酸素ガス濃度は、加熱時間と加熱温度に依存するが、0.1～5容量%が好ましく、0.5～2.5容量%が特に好ましい。前記酸素ガス濃度が前記範囲内であると、金属炭窒化物の酸化が適切に進む点で好ましい。また、前記酸素ガス濃度が0.1容量%未満であると未酸化状態になる傾向があり、10容量%を超えると酸化が進み過ぎてしまう傾向がある。
- [0111] 固相工程2において、不活性ガス中にさらに水素ガスを添加してもよい。当該水素ガス濃度は、加熱時間と加熱温度に依存するが、0.01～10容量%であることが好ましく、0.01～5容量%であることが特に好ましい。前記水素ガス濃度が前記範囲内であると、金属炭窒化物の酸化が適切に進

む点で好ましい。前記水素ガス濃度が10容量%を超えると反応器中での爆発の危険性が高くなる傾向がある。

[0112] なお、本発明におけるガス濃度（容量%）は、標準状態における値である。

[0113] 固相工程2における加熱の温度は、通常は400～1400℃の範囲であり、好ましくは600～1200℃の範囲である。前記加熱温度が前記範囲内であると、金属炭窒化物の酸化が適切に進む点で好ましい。前記加熱温度が400℃未満であると酸化が進まない傾向があり、1400℃以上であると酸化が進み、結晶成長する傾向がある。

[0114] 固相工程2における加熱方法としては、静置法、攪拌法、落下法、粉末捕捉法などが挙げられる。

[0115] 落下法とは、誘導炉中に微量の酸素ガスを含む不活性ガスを流しながら、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金属炭窒化物を落下させ、加熱する方法である。落下法の場合は、金属炭窒化物の粒子の凝集および成長を最小限度に抑制することができる点で好ましい。

[0116] 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、金属炭窒化物を飛沫にして浮遊させ、所定の加熱温度に保たれた垂直の管状炉中に金属炭窒化物を捕捉して、加熱する方法である。

[0117] 落下法の場合、金属炭窒化物の加熱時間は、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、金属炭窒化物の酸化が適切に進む点で好ましい。前記加熱時間が0.5分未満であると金属炭窒酸化物が部分的に形成される傾向があり、10分を超えると酸化が進みすぎる傾向がある。

[0118] 粉末捕捉法の場合、金属炭窒化物の加熱時間は、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、金属炭窒化物の酸化が適切に進む点で好ましい。前記加熱時間が0.2秒未満であると金属炭窒酸化物が部分的に形成される傾向があり、1分を超えると酸化が

進みすぎる傾向がある。管状炉で行なう場合、金属炭窒化物の加熱時間は、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、金属炭窒化物の酸化が適切に進む点で好ましい。前記加熱時間が0.1時間未満であると金属炭窒酸化物が部分的に形成される傾向があり、10時間を超えると酸化が進みすぎる傾向がある。

[0119] 本発明の触媒としては、上述の製造方法等により得られる金属炭窒酸化物を、そのまま用いてもよいが、得られる金属炭窒酸化物をさらに解砕し、より微細な粉末にしたものを用いてもよい。

[0120] 金属炭窒酸化物を解砕する方法としては、例えば、ロール転動ミル、ボールミル、媒体攪拌ミル、気流粉碎機、乳鉢、槽解機による方法等が挙げられ、金属炭窒酸化物をより微粒とすることができる点では、気流粉碎機による方法が好ましく、少量処理が容易となる点では、乳鉢による方法が好ましい。

[0121] <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。本発明の触媒は、例えば、燃料電池用触媒、排ガス処理用触媒または有機合成用触媒として使用でき、特に燃料電池用触媒として有用である。

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] 本発明の燃料電池用触媒層には、さらに電子伝導性粒子を含むことが好ましい。前記触媒を含む燃料電池用触媒層がさらに電子伝導性粒子を含む場合には、還元電流をより高めることができる。電子伝導性粒子は、前記触媒に、電気化学的反応を誘起させるための電氣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。

[0125] 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。

[0126] 電子伝導性粒子を構成する材料としては、炭素、導電性高分子、導電性セ

ラミクス、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、それらを単独または組み合わせて用いることができる。特に、比表面積の大きい炭素粒子単独または比表面積の大きい炭素粒子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、比表面積の大きい炭素粒子とを含むことが好ましい。

[0127] 炭素としては、カーボンブラック、グラファイト、黒鉛、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、フラーレンなどが使用できる。カーボンの粒径は、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が低下したり、触媒の利用率が低下する傾向があるため、10～1000 nmの範囲であることが好ましく、10～100 nmの範囲であることがよりに好ましい。

[0128] 電子伝導性粒子を構成する材料が、炭素の場合、前記触媒と炭素との質量比（触媒：電子伝導性粒子）は、好ましくは4：1～1000：1である。

[0129] 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(o-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。

[0130] 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（デュポン社 5%ナフィオン溶液（DE521））など）、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（デュポン社 5%ナフィオン溶液（DE521））が好ましい。

[0131] 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。

[0132] 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挙げられる。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。

[0133] また、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。

[0134] 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、例えば、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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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（MFC）、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。

実施例

[0142] 以下に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0143] また、実施例および比較例における各種測定は、下記の方法により行なった。

[0144] [分析方法]

1. 粉末X線回折

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。

[0145] 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た。なお、ノイズ (N) は、ベースラインの幅とした。

[0146] 2. ラマン分光法

サーモフィッシャー社製 Nicolet Almega XRを用いて、試料のラマン分光スペクトルを測定した。リファレンスは空気、レーザー出力レベルは1%、レーザー波長は532nm、分光器アパーチャは10 μ m、露光回数は32回、測定範囲は4000~400 cm^{-1} で測定を行った。サンプルはガラス製サンプルチューブに入れ、アルゴン封入をして、外気を遮断した状態でレーザーを照射して測定を行った。

[0147] 3. 元素分析

炭素：試料約0.1gを量り取り、堀場製作所 EMIA-110で測定を行った。

[0148] 窒素・酸素：試料約0.1gを量り取り、Ni-Cupに封入後、LECO社製 ON分析装置 (TC600) で測定を行った。

[0149] ジルコニウムまたはチタンおよび他の金属元素M：試料約0.1gを白金皿に量り取り、酸を加えて加熱分解した。この加熱分解物を定容後、希釈し、SII社製 ICP-MS (ICP-OES VISTA-PRO) で定量を行った。

[0150] [実施例1] (触媒1：一段階気相法合成 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$)

1-1. 触媒の調製

160 $^{\circ}\text{C}$ に設定した加熱管1に、四塩化チタンを6g毎時で供給し、窒素ガスを1L毎分で供給し、四塩化チタンガスおよび窒素ガスの混合ガス1を得た。120 $^{\circ}\text{C}$ に設定した加熱管2に、水0.1g毎時で供給し、窒素ガス

を100ml毎分で供給し、水蒸気および窒素ガスの混合ガス2を得た。

[0151] 前記混合ガス1と、前記混合ガス2と、アンモニアガス6 standard cc/min (以下「sccm」と記載する。)およびメタンガス60 sccmを100 ml毎分の窒素ガスで希釈したガスとを図1aに示した反応器1に供給した。反応器1を外部から1200℃まで加温し、四塩化チタンガス、アンモニアガス、メタンガスおよび水蒸気の反応を行った。

[0152] 該反応後、得られた黒灰色の生成物を、円筒濾紙を用いて捕集し、水洗後、真空乾燥し、チタン、炭素、窒素および酸素を含む触媒(1)を得た。得られた触媒(1)の元素分析結果を表1に示す。

[0153] 1-2. 触媒のXRD、ラマン測定

触媒(1)の粉末X線回折スペクトルを図3に、ラマン分光スペクトルを図4に示す。図4において、 1340 cm^{-1} ~ 1365 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} ~ 1610 cm^{-1} にピークが観測され、D/Gは0.89であった。ラマン分光法で標準添加法により求めたSP2結合およびSP3結合の炭素の濃度は、VULCAN XC72換算で6重量%であった。

[0154] 1-3. 触媒の酸素還元能の評価

触媒(1)の酸素還元能の測定は、次のように行った。触媒(1)0.095gとカーボン(キャボット社製 XC-72)0.005gをイソプロピルアルコール:純水=2:1の重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10 μ lをグラッシーカーボン電極(東海カーボン社製、径:5.2mm)に塗布し、120℃で5分間乾燥した。この滴下および乾燥操作を、カーボン電極表面に1.0mg以上の燃料電池触媒層が形成されるまで行った。さらに、ナフィオン(登録商標)(デュポン社 5%ナフィオン溶液(DE521))を10倍に純水で希釈したもの10 μ lを塗布し、120℃で1時間乾燥し、燃料電池用電極(1)を得た。

[0155] このようにして作製した燃料電池用電極(1)の触媒能(酸素還元能)を以下の方法で評価した。

- [0156] まず、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で、 0.5 mol/dm^3 の硫酸溶液中、 30°C 、 5 mV/秒 の電位走査速度で分極し、電流－電位曲線を測定した。その際、同濃度の硫酸溶液中での可逆水素電極を参照電極とした。
- [0157] 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 $0.5 \mu\text{A/cm}^2$ 以上差が現れ始める電位を酸素還元開始電位とし、両者の差を酸素還元電流とした。
- [0158] この酸素還元開始電位および酸素還元電流により作製した燃料電池用電極（１）の触媒能（酸素還元能）を評価した。
- [0159] すなわち、酸素還元開始電位が高いほど、また、酸素還元電流が大きいほど、燃料電池用電極（１）の触媒能（酸素還元能）が高いことを示す。
- [0160] 図５に、上記測定により得られた酸素還元電流－酸素還元電位曲線（以下「電流－電位曲線」とも記す。）を示す。
- [0161] 実施例１で作製した燃料電池用電極（１）は、酸素還元開始電位が 0.90 V (vs. NHE) であり、高い酸素還元能を有することがわかった。
- [0162] [実施例２]（触媒２：二段階気相法合成 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_2$ ）
- ２－１．触媒の調製
- 160 $^\circ\text{C}$ に設定した加熱管３に、四塩化チタンを6 g毎時で供給し、窒素ガスを1 L毎分で供給し、四塩化チタンガスおよび窒素ガスの混合ガス３を得た。
- [0163] 前記混合ガス３と、アンモニアガス6 sccmおよびメタンガス60 sccmを100 ml毎分の窒素ガスで希釈したガスとを図２に示した反応器２に供給した。反応器２を外部から1550 $^\circ\text{C}$ まで加温し、四塩化チタンガス、アンモニアガスおよびメタンガスの反応を行った。
- [0164] 続いて120 $^\circ\text{C}$ に設定した加熱管４に、水0.1 g毎時で供給し、窒素ガスを100 ml毎分で供給し、水蒸気および窒素ガスの混合ガス４を得た。前記混合ガス４と、前記反応器２における反応生成物とを、外部から1000 $^\circ\text{C}$ に加温した図２に示した反応器３に供給して反応させた。

[0165] 該反応後、得られた黒灰色の生成物を、円筒濾紙を用いて捕集し、水洗後、真空乾燥し、チタン、炭素、窒素および酸素を含む触媒（2）を得た。得られた触媒（2）の元素分析結果を表1に示す。

[0166] 2-2. 触媒のXRD、ラマン測定

触媒（2）の粉末X線回折スペクトルを図6に、ラマン分光スペクトルを図7に示す。図7において、 1340 cm^{-1} ~ 1365 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} ~ 1610 cm^{-1} にピークが観測され、D/Gは0.90であった。ラマン分光法で標準添加法により求めたSP2結合およびSP3結合の炭素の濃度は、VULCAN XC72換算で8重量%であった。

[0167] 2-3. 触媒の酸素還元能の評価

触媒（1）の代わりに触媒（2）を用いた以外は実施例1の1-3と同様にして触媒能（酸素還元能）を評価した。

[0168] 図8に、当該測定により得られた電流-電位曲線を示す。

[0169] 実施例2で製造された触媒（2）から作成された燃料電池用電極（2）は、酸素還元開始電位が0.89V（vs. NHE）であり、高い酸素還元能を有することがわかった。

[0170] [実施例3]（触媒3：固相法合成 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ ）

3-1. 触媒の調製

酸化チタン4g（昭和電工製、スーパータイタニアF6）およびカーボン（キャボット社製、Vulcan XC72）1.5gを十分に粉砕して混合した。この混合粉末を管状炉において、 1800°C で3時間、窒素雰囲気中で加熱することにより、チタン炭窒化物3.0gが得られた。得られたチタン炭窒化物を乳鉢により破碎した。

[0171] 破碎したチタン炭窒化物1.0gを、2容量%の酸素ガスおよび4容量%の水素ガスを含む窒素ガスを流しながら、管状炉で、 1000°C で3時間加熱することにより、チタンを含有する炭窒酸化物（以下「触媒（3）」とも記す。）1.28gが得られた。得られた触媒（3）の元素分析結果を表1に示す。

[0172] 3-2. 触媒のXRD、ラマン測定

触媒(3)の粉末X線回折スペクトルを図9に、ラマン分光スペクトルを図10に示す。図10において、 1340 cm^{-1} ~ 1365 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} ~ 1610 cm^{-1} にピークが観測され、D/Gは0.84であった。ラマン分光法で標準添加法により求めたSP2結合およびSP3結合の炭素の濃度は、VULCAN XC72換算で5重量%であった。

[0173] 3-3. 触媒の酸素還元能の評価

触媒(1)の代わりに触媒(3)を用いた以外は実施例1の1-3と同様にして触媒能(酸素還元能)を評価した。

[0174] 図11に、当該測定により得られた電流-電位曲線を示す。

[0175] 実施例3で製造された触媒(3)から作成された燃料電池用電極(3)は、酸素還元開始電位が0.87V(vs. NHE)であり、高い酸素還元能を有することがわかった。

[0176] [実施例4] (触媒4: 一段階気相法合成 $ZrC_xN_yO_z$)

4-1. 触媒の調製

160°Cに設定した加熱管1に、ジルコニウムイソプロポキシド(マツモトファインケミカル、ZA-40)を7g毎時で供給し、窒素ガスを1L毎分で供給し、ジルコニウムイソプロポキシドおよび窒素ガスの混合ガス5を得た。120°Cに設定した加熱管2に、アセトニトリル2g毎時およびn-ヘキサン2g毎時を供給し、窒素ガスを100ml毎分で供給し、アセトニトリル、n-ヘキサン、および窒素ガスの混合ガス6を得た。

[0177] 前記混合ガス5と、前記混合ガス6と、酸素ガス1sccmおよび水素ガス4sccmを100ml毎分の窒素ガスで希釈したガスとを図1aに示した反応器1に供給した。反応器1を外部から1050°Cまで加温し、ジルコニウムイソプロポキシド、アセトニトリル、n-ヘキサン、酸素、水素の反応を行った。

[0178] 該反応後、得られた黒色の生成物を、円筒濾紙を用いて捕集し、水洗後、真空乾燥し、ジルコニウム、炭素、窒素および酸素を含む触媒(4)を得た

。得られた触媒（４）の元素分析結果を表１に示す。

[0179] ４－２．触媒のXRD、ラマン測定

触媒（４）の粉末X線回折スペクトルを図１２に、ラマン分光スペクトルを図１３に示す。図１３において、 1340 cm^{-1} ～ 1365 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} ～ 1610 cm^{-1} にピークが観測され、D/Gは0.91であった。ラマン分光法で標準添加法により求めたSP2結合およびSP3結合の炭素の濃度は、VULCAN XC72換算で7重量%であった。

[0180] ４－３．触媒の酸素還元能の評価

触媒（１）の代わりに触媒（４）を用いた以外は実施例１の１－３と同様にして触媒能（酸素還元能）を評価した。

[0181] 図１４に、当該測定により得られた電流－電位曲線を示す。

[0182] 実施例４で作製した燃料電池用電極（４）は、酸素還元開始電位が0.88V（vs. NHE）であり、高い酸素還元能を有することがわかった。

[0183] [比較例１] (TiCxNy)

５－１．触媒の準備

炭窒化チタン（和光純薬株式会社、40nm）を入手したままの状態で触媒（５）として使用した。

[0184] ５－２．触媒のXRD、ラマン測定

触媒（５）の粉末X線回折スペクトルを図１５に、ラマン分光スペクトルを図１６に示す。図１６において、 1340 cm^{-1} ～ 1365 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} ～ 1610 cm^{-1} にピークは観測されなかった。ラマン分光スペクトルラマン分光法で標準添加法により求めたSP2結合およびSP3結合の炭素の濃度は、VULCAN XC72換算で1重量%未満であり、SP2結合およびSP3結合に由来する炭素は明確には確認されなかった。

[0185] ５－３．触媒の酸素還元能の評価

触媒（１）の代わりに触媒（５）を用いた以外は実施例１の１－３と同様にして触媒能（酸素還元能）を評価した。

[0186] 図１７に、当該測定により得られた電流－電位曲線を示す。

[0187] 比較例1で使用された触媒(5)から作成された燃料電池用電極(5)は、酸素還元開始電位が0.51V(vs. NHE)であり、酸素還元能が低いことが分かった。

[0188] [表1]

表1

	金属M	x	y	z	SP2, SP3 炭素/wt%	D/G	酸素還元開始電位 [V vs NHE]
実施例1	Ti	0.12	0.15	1.25	6	0.89	0.90
実施例2	Ti	0.15	0.09	1.59	8	0.90	0.91
実施例3	Ti	0.14	0.10	1.55	5	0.84	0.87
実施例4	Zr	0.51	0.12	1.66	7	0.91	0.88
比較例1	Ti	0.52	0.51	0.01	0	-	0.51

産業上の利用可能性

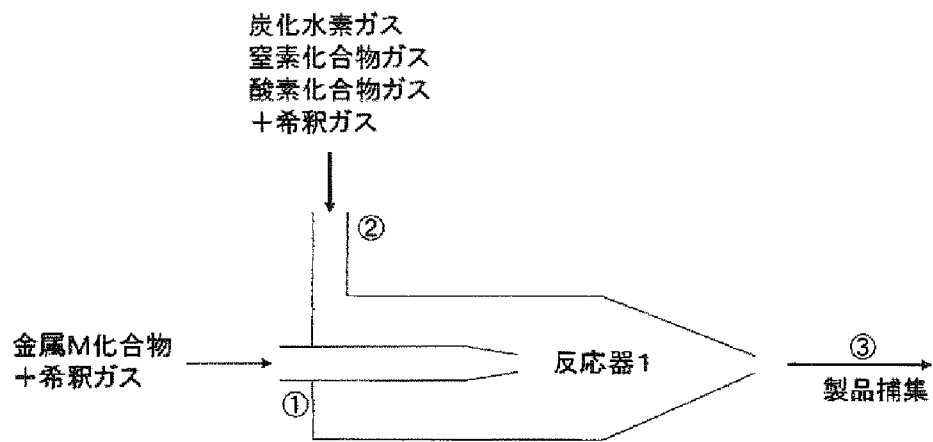
[0189] 本発明の触媒は、酸性電解質中や高電位で腐食せず、耐久性に優れ、高い酸素還元能を有するので、燃料電池用触媒層、電極、電極接合体または燃料電池に用いることができる。

請求の範囲

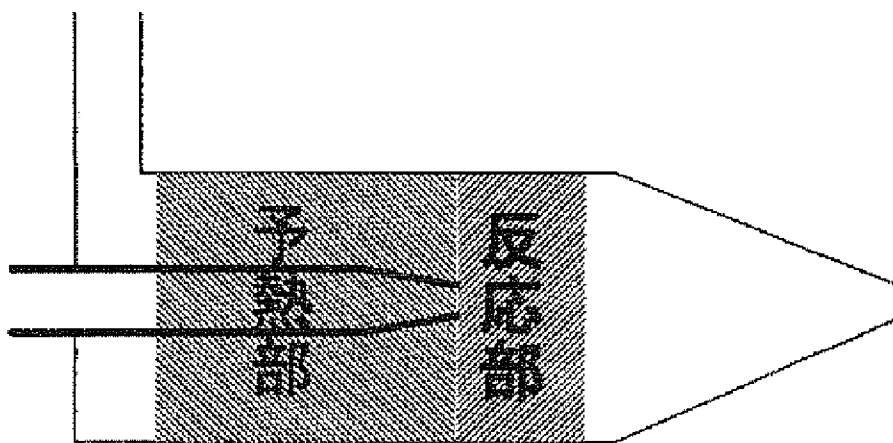
- [請求項1] 金属元素M、炭素、窒素および酸素を含む触媒であり、ラマン分光法によって測定した際に、 1340 cm^{-1} ～ 1365 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} ～ 1610 cm^{-1} にピークが観測され、前記金属元素Mがチタン、鉄、ニオブ、ジルコニウムおよびタンタルからなる群より選択される1種であることを特徴とする触媒。
- [請求項2] 1340 cm^{-1} ～ 1365 cm^{-1} のピークの高さをD、 1580 cm^{-1} ～ 1610 cm^{-1} のピークの高さをGとしたとき（ただし、DおよびGは、ベースライン高さを減算した高さとする。）に、 D/G が0.1以上1.0以下である請求項1に記載の触媒。
- [請求項3] ラマン分光法で標準添加法により求めたSP2結合およびSP3結合を形成する炭素の濃度が、ファーネスブラック換算で1重量%以上である請求項1または2に記載の触媒。
- [請求項4] 組成式： $\text{MC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ （ただし、 x 、 y 、 z は原子数の比を表し、 $0.01 \leq x \leq 10000$ 、 $0.01 \leq y \leq 10$ 、 $0.02 \leq z \leq 3$ である。）で表されることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項5] 燃料電池用触媒であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項6] チタン、鉄、ニオブ、ジルコニウムおよびタンタルからなる群より選択される金属元素Mを含有する化合物のガス、炭化水素ガス、窒素化合物ガスならびに酸素化合物ガスを、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ ～ $1600\text{ }^\circ\text{C}$ で反応させる工程を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。
- [請求項7] チタン、鉄、ニオブ、ジルコニウムおよびタンタルからなる群より選択される金属元素Mを含有する金属炭窒化物を、酸素ガスを含む不活性ガス中で加熱する工程を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

- [請求項8] 前記加熱の温度が400～1400℃の範囲であることを特徴とする請求項7に記載の触媒の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒を含むことを特徴とする燃料電池用触媒層。
- [請求項10] さらに電子伝導性粒子を含むことを特徴とする請求項9に記載の燃料電池用触媒層。
- [請求項11] 燃料電池用触媒層と多孔質支持層とを有する電極であって、前記燃料電池用触媒層が請求項9または10に記載の燃料電池用触媒層であることを特徴とする電極。
- [請求項12] 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11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13] 請求項12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14] 請求項12に記載の膜電極接合体を備えることを特徴とする固体高分子形燃料電池。

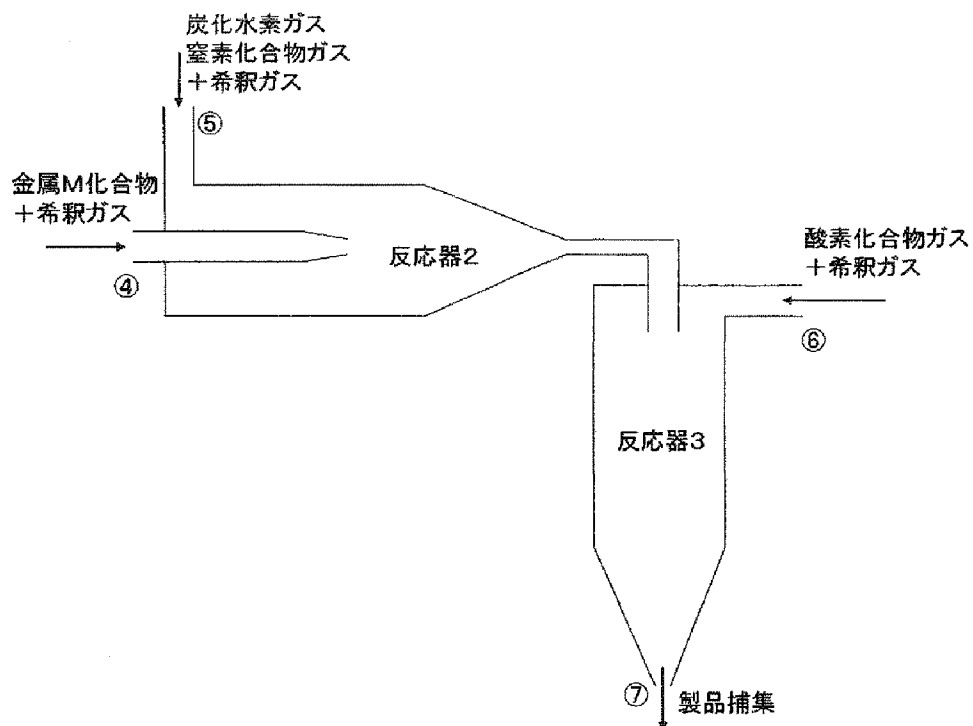
[図1a]



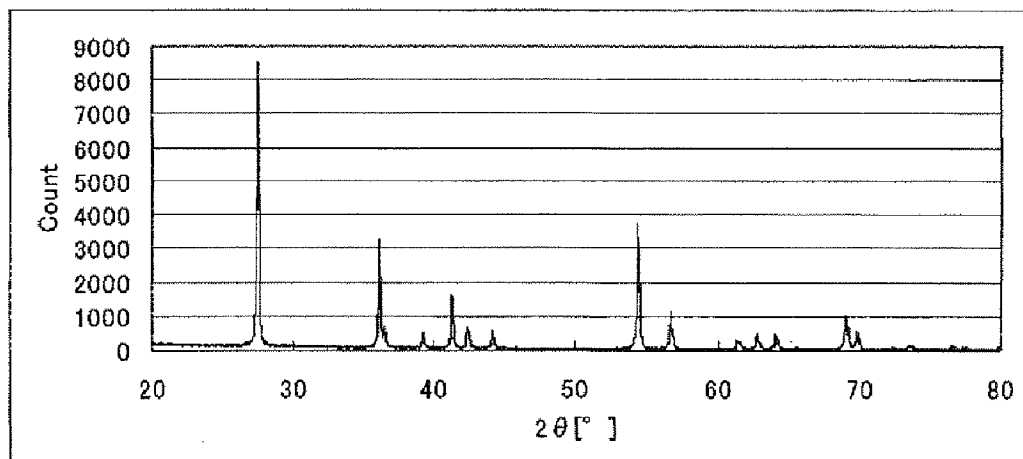
[図1b]



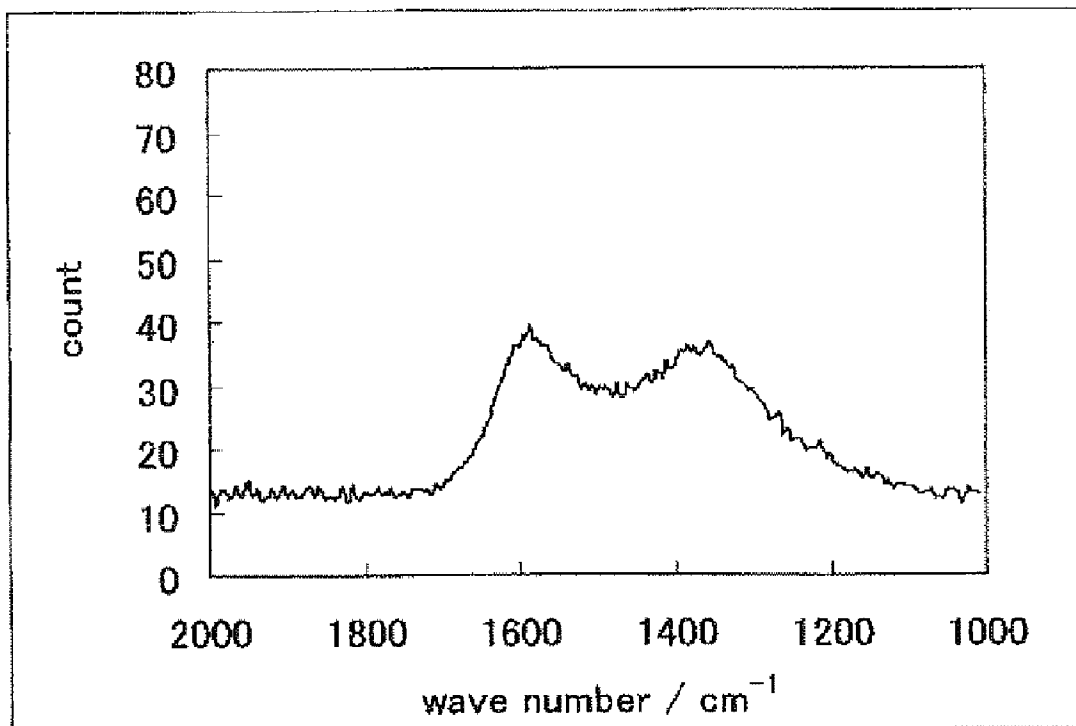
[図2]



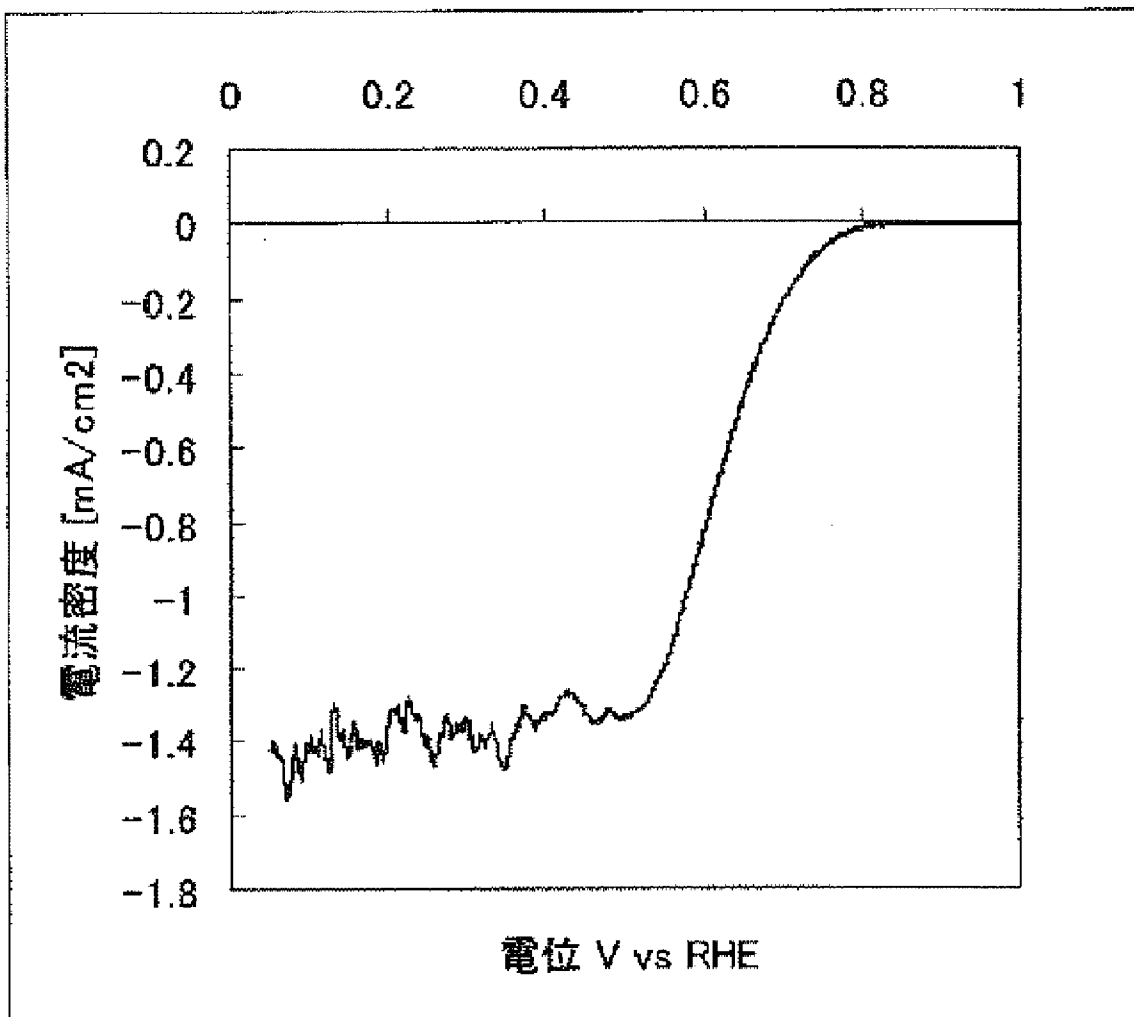
[図3]



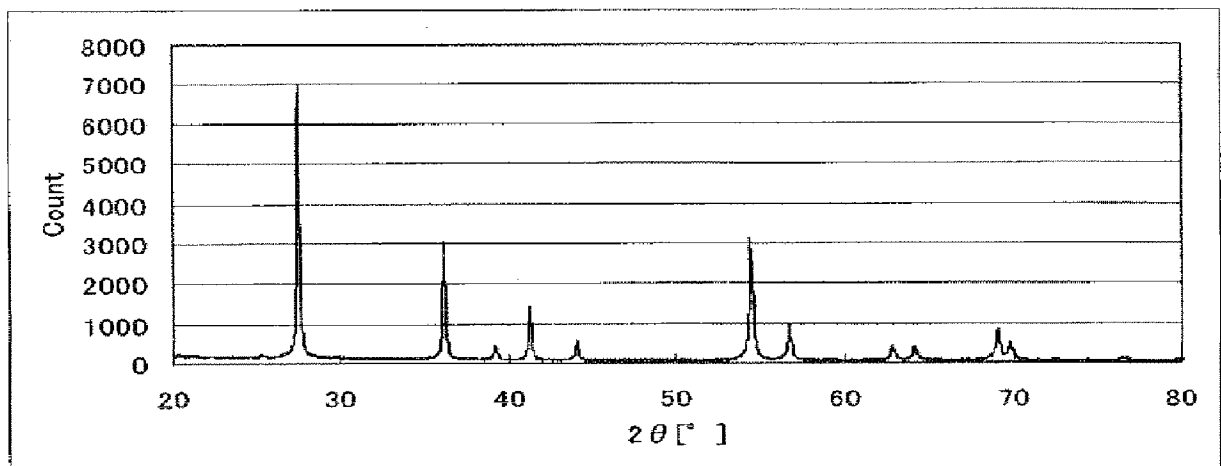
[図4]



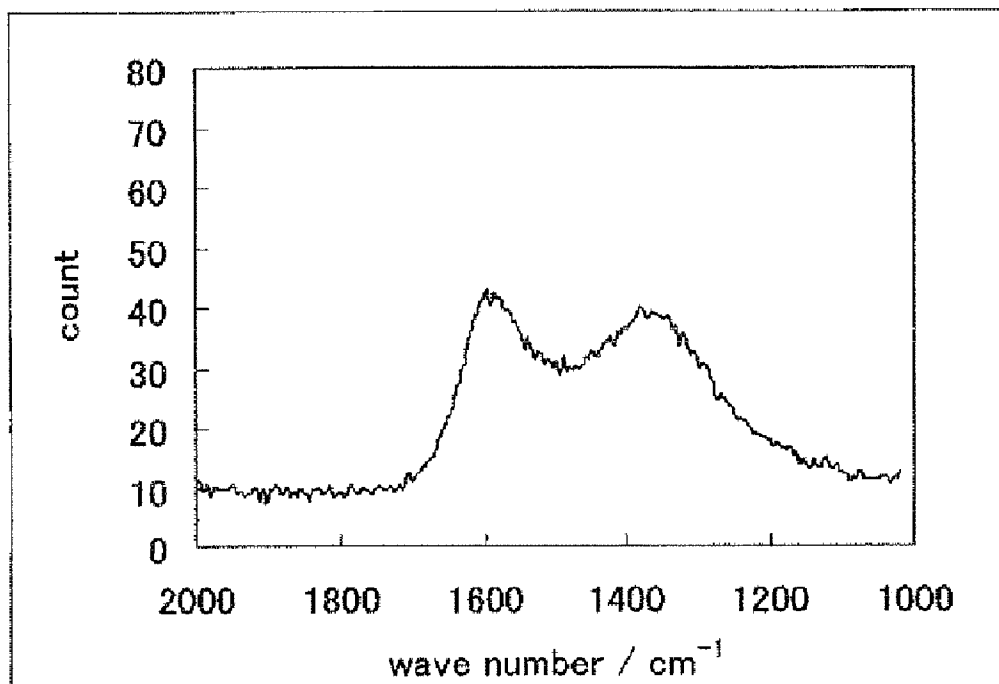
[図5]



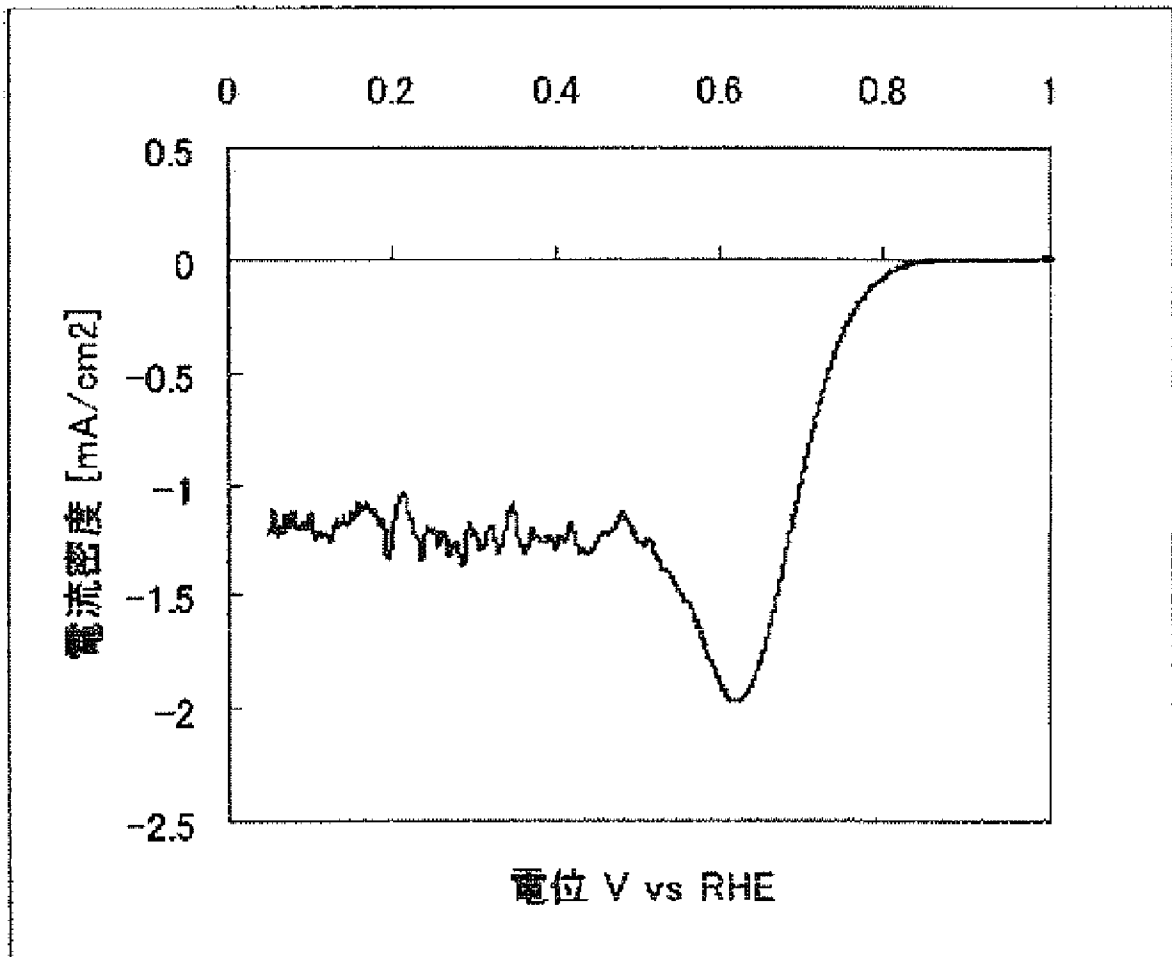
[圖6]



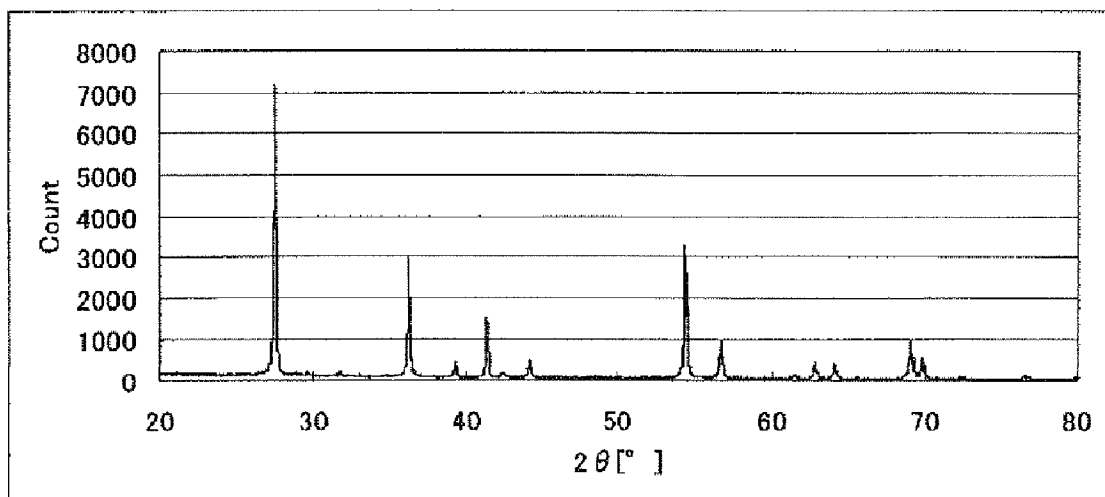
[圖7]



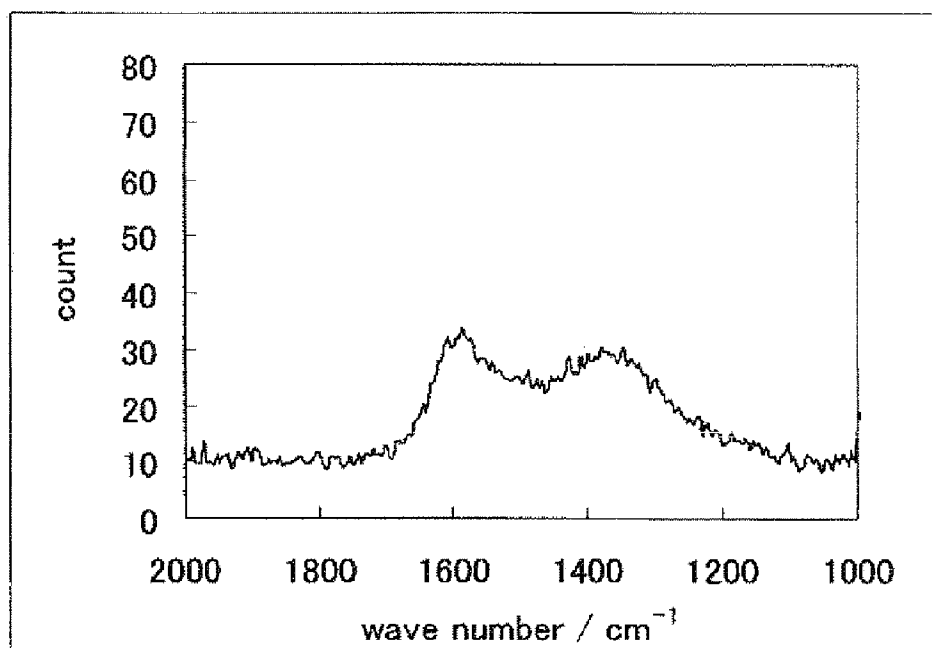
[図8]



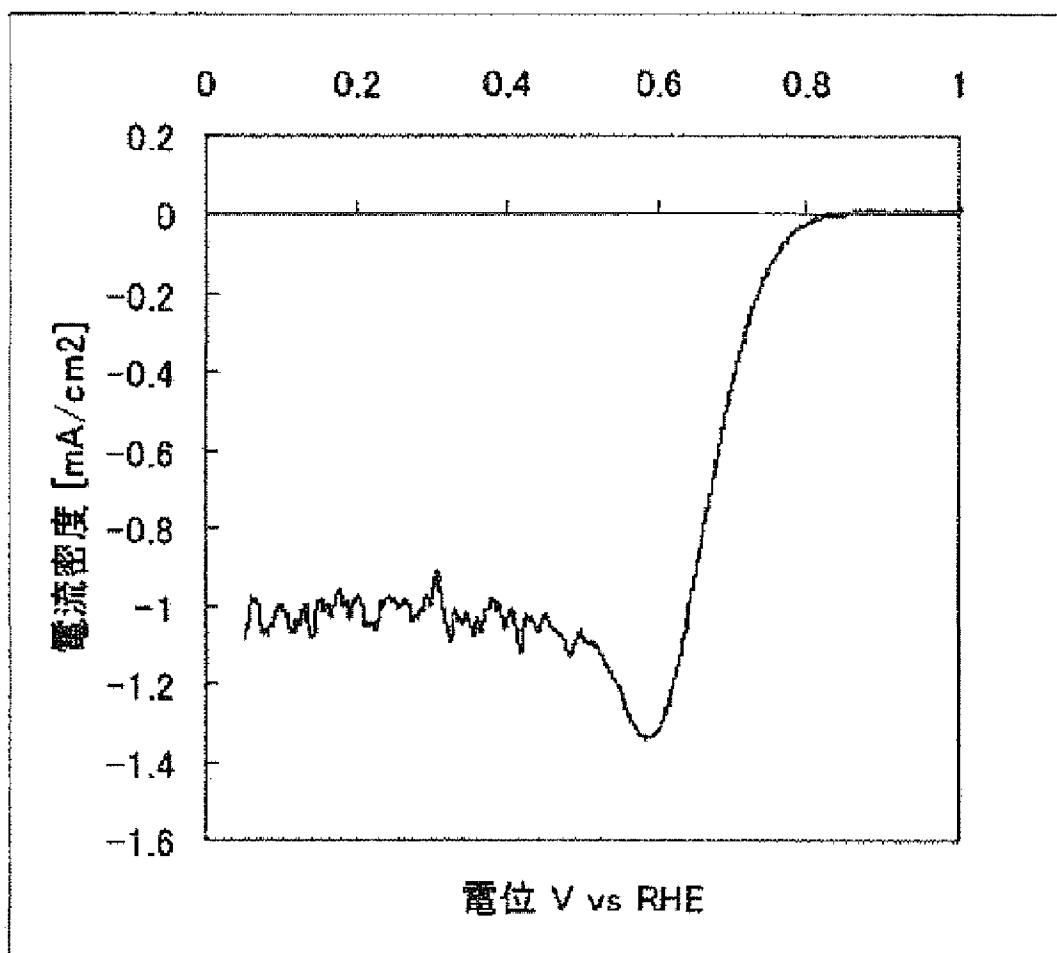
[図9]



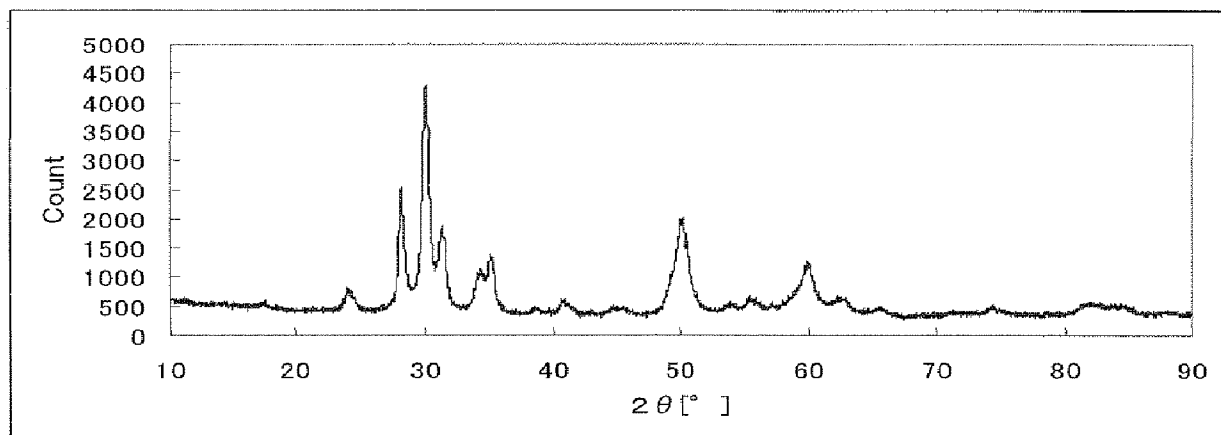
[図10]



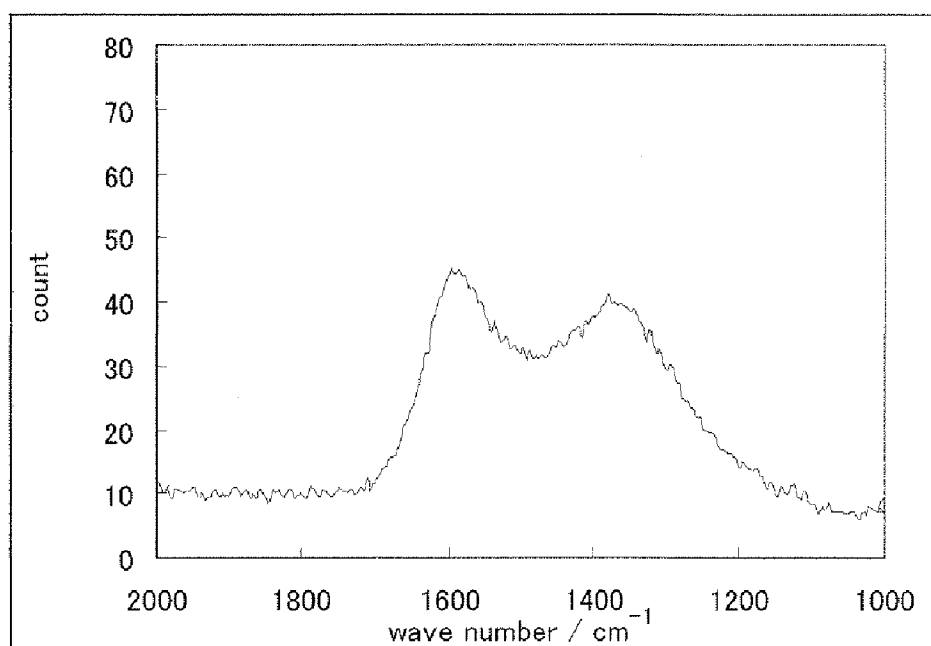
[図11]



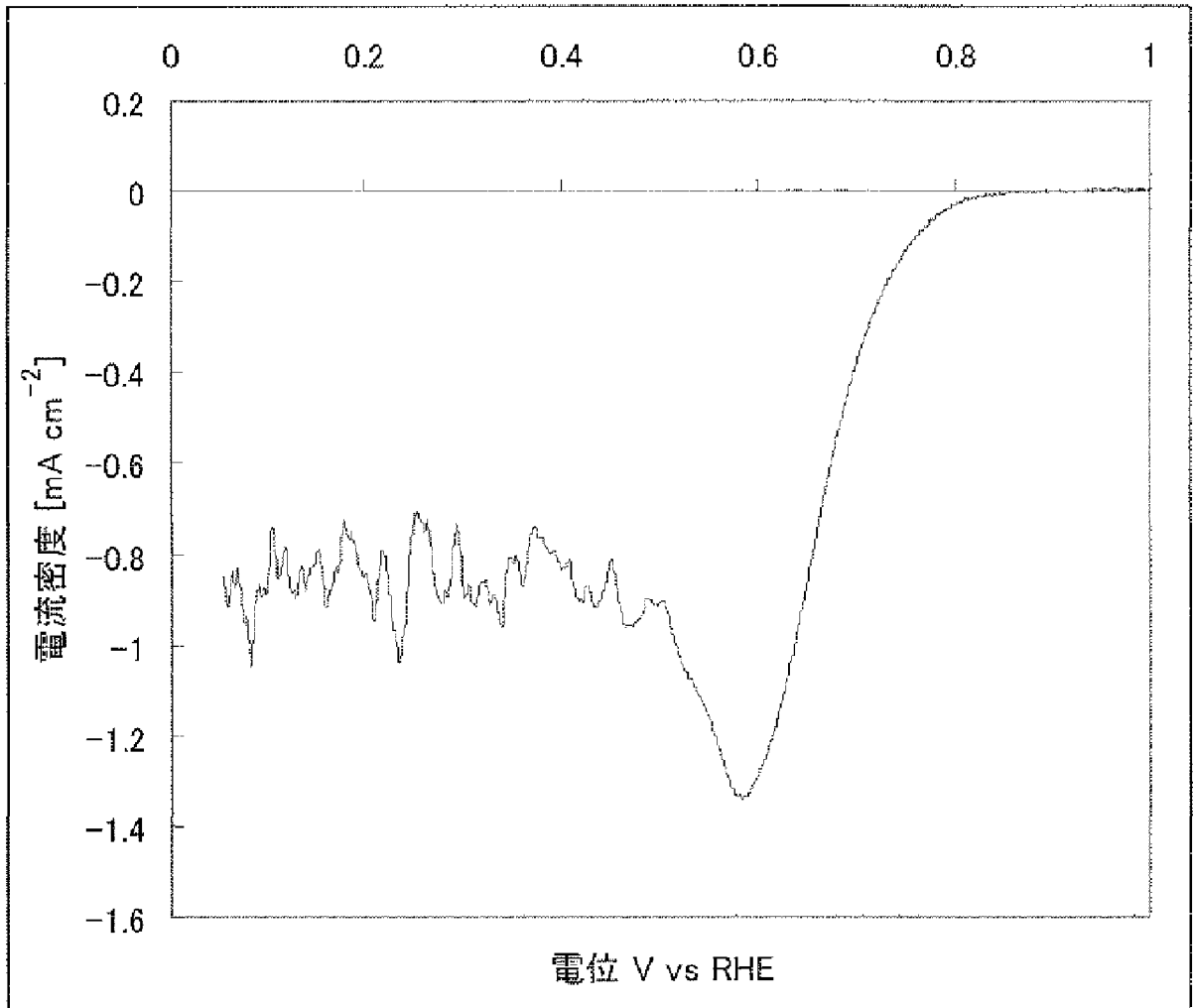
[圖12]



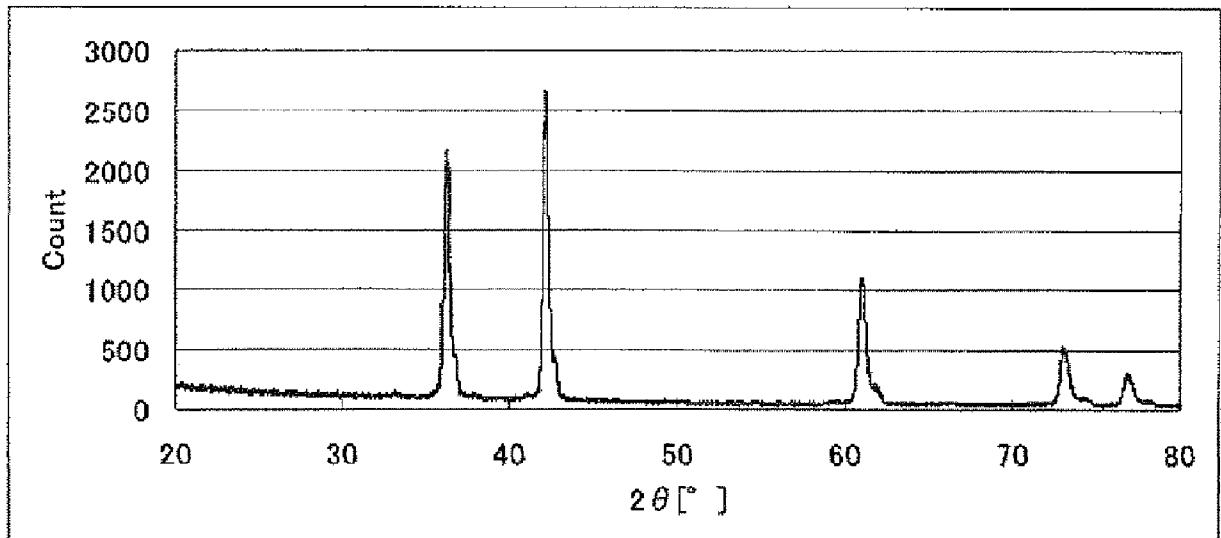
[圖13]



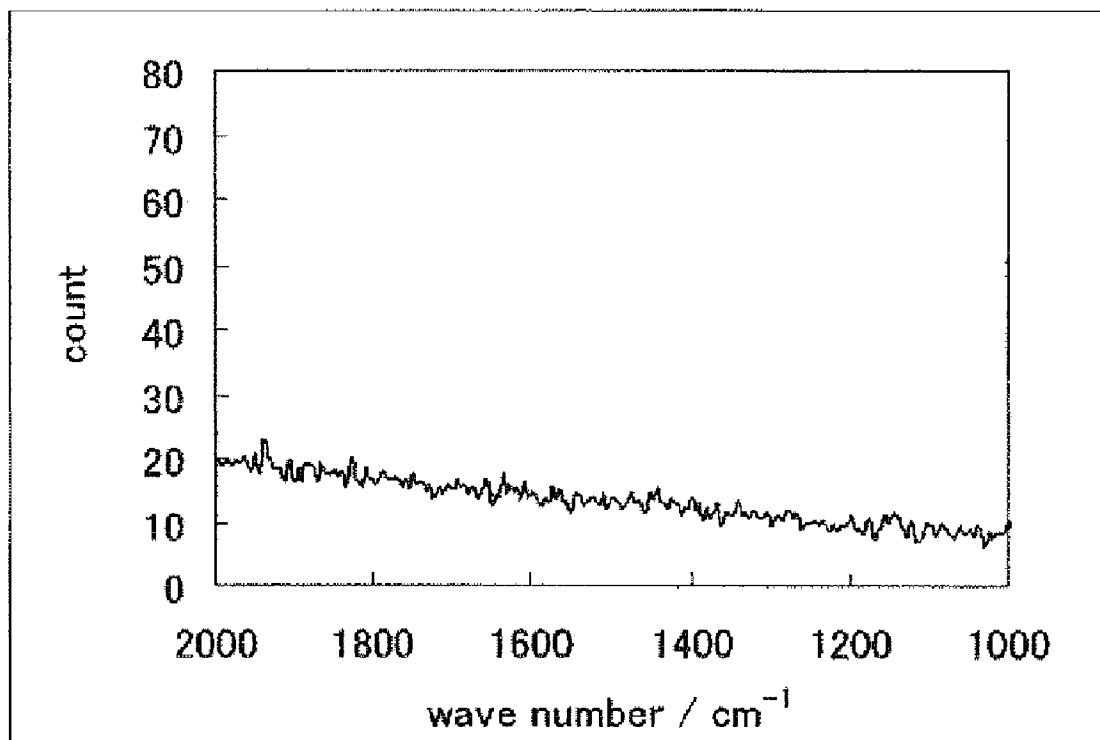
[図14]



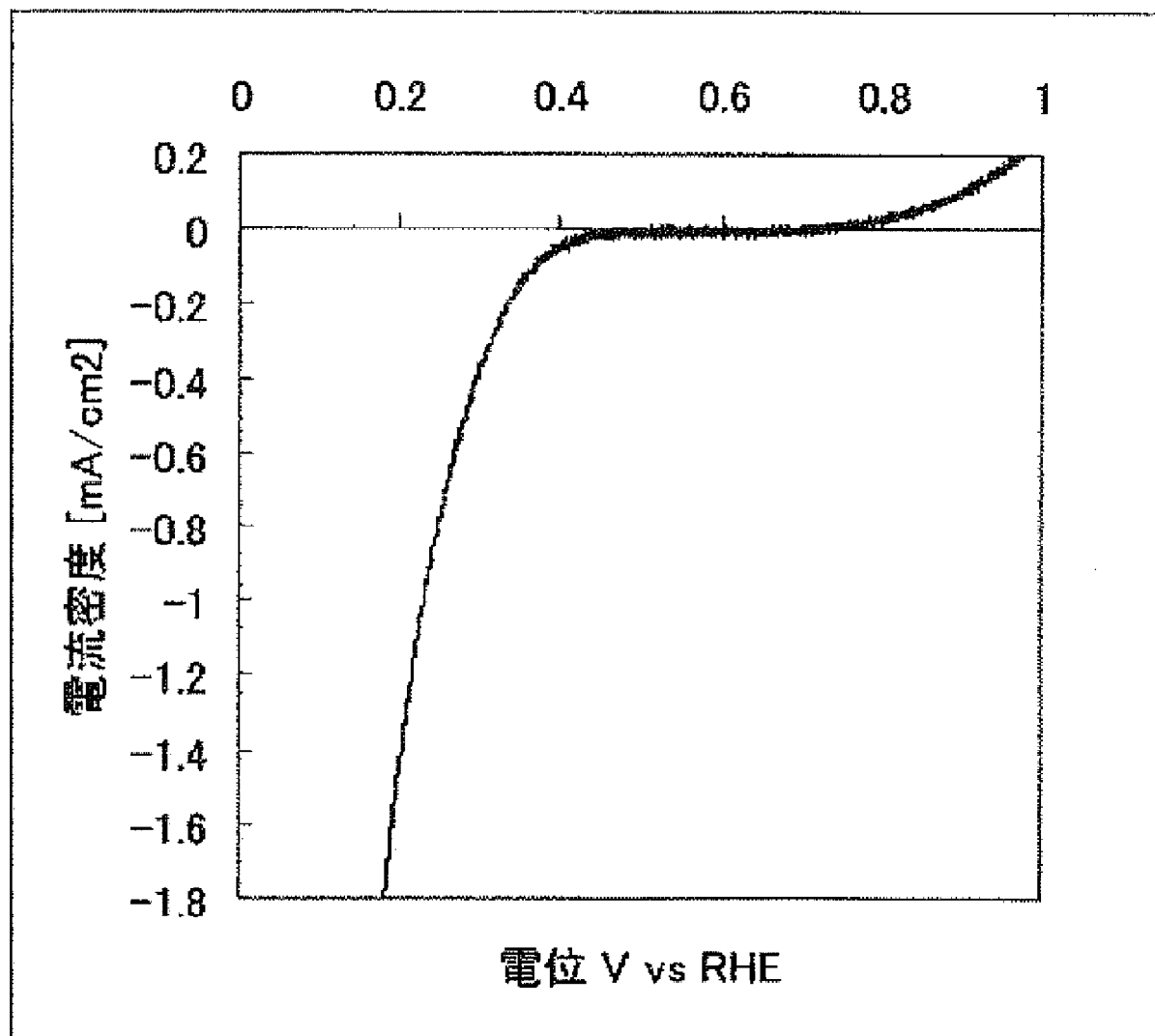
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J27/24(2006.01)i, H01M4/88(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)

B01J27/24, H01M4/88, H01M4/90, H01M8/10

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	JP 2007-257888 A (Allied Material Corp.), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2006-198570 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 August 2006 (03.08.2006), claims; paragraph [0023] (Family: none)	1-14
A	JP 2008-108594 A (Yokohama National University), 08 May 2008 (08.05.2008), entire text (Family: none)	1-14

 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
05 July, 2010 (05.07.10)Date of mailing of the international search report
13 July, 2010 (13.07.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J27/24(2006.01)i, H01M4/88(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. B01J27/24, H01M4/88, H01M4/90, H01M8/10

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
A	JP 2007-257888 A (株式会社アライドマテリアル) 2007.10.04, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2006-198570 A (住友化学株式会社) 2006.08.03, 特許請求の範囲、【0023】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2008-108594 A (国立大学法人横浜国立大学) 2008.05.08, 全文 (ファミリーなし)	1-14

☐ 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

05.07.2010

国際調査報告の発送日

13.07.2010

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)

小川 武

4G

4760

電話番号 03-3581-1101 内線 3416