

(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
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/010278 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 8/04* (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/060019
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 2 日(02.04.2013)
- (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 2012-155389 2012 年 7 月 11 日(11.07.2012) JP
- (71) 出願人: 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 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 手塚 記庸 (TEZUKA, Noriyasu); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 堀北 雅揮 (HORIKITA, Masaki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 今井 卓也 (IMAI, Takuya); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 吉村 真幸 (YOSHIMURA, Masayuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 祐司 (ITO, Yuji); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 孝志 (SATO, Takashi); 〒1058518 東京都港

区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 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 1 3 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, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.
- (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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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))

(54) Title: METHOD FOR OPERATING FUEL CELL, AND ELECTRIC-POWER GENERATING DEVICE

(54) 発明の名称: 燃料電池の運転方法および発電装置

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for operating a fuel cell by supplying a lowly humidified or non-humidified gas to an electrode, wherein the fuel cell is operated without significantly lowering the voltage compared to cases of using a highly humidified supply gas. [Solution] This method is for operating a fuel cell that comprises a membrane electrode assembly including a cathode, an anode, and an electrolyte membrane arranged between both electrodes, wherein the cathode comprises a layer that contains an oxygen reduction catalyst including composite particles that include atoms of a metal element (M1), carbon, nitrogen, and oxygen, the composite particles being particles in which primary particles of a compound of the metal element (M1) are dispersed in a structure made of carbon. In this fuel cell operation method, an oxidant gas including oxygen gas and having a relative humidity of 60% or lower at the temperature of the membrane electrode assembly is supplied to the cathode, and a fuel gas is supplied to the anode.

(57) 要約: [課題] 電極に低加湿ないし無加湿のガスを供給して燃料電池を運転する方法であって、高加湿の供給ガスを使用する場合と比べて電圧を著しく低下させることなく燃料電池を運転する方法を提供すること。[解決手段] カソードと、アノードと、両電極間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体を備えた燃料電池の運転方法であって、前記カソードは、金属元素M1、炭素、窒素および酸素の各原子を含有する複合粒子であって、金属元素M1の化合物の一次粒子が炭素からなる構造体中に分散してなる複合粒子を含む酸素還元触媒を含有する層を備えたカソードであり、前記カソードに、酸素ガスを含み、前記膜電極接合体の温度での相対湿度が60%以下である酸化剤ガスを供給し、前記アノードに燃料ガスを供給する燃料電池の運転方法。

WO 2014/010278 A1

明 細 書

発明の名称 : 燃料電池の運転方法および発電装置

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池の運転方法等に関し、さらに詳しくは供給ガスを低加湿または無加湿で運転する固体高分子型燃料電池の運転方法等に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子型燃料電池（PEFC）は、固体高分子電解質膜をアノードとカソードとで挟み、アノードに燃料を、カソードに酸素または空気を供給し、カソードで酸素が還元されることで電気を取り出す形式を有する燃料電池である。燃料には水素ガスまたはメタノールなどが主として用いられる。従来、燃料電池の反応速度を高め、燃料電池のエネルギー変換効率を高めるために、燃料電池のカソード表面やアノード表面には、触媒を含む層が設けられている。この触媒としては、従来、白金等の貴金属が主に用いられており、近年では、貴金属触媒の代替となる触媒の開発も盛んに行われている。

[0003] また、触媒を担持する担体としては、従来カーボンブラックが使用されてきた。このPEFCでは、起動と停止との繰り返し運転中にカソードが一時的に高電位、例えば1.5V程度に曝される。そのような高電位下においては、水の存在下で担体であるカーボンが酸化腐食され、担体の分解および劣化が起こる。担体の劣化によりPEFCの発電性能は低下し、さらに触媒（貴金属）の凝集が促進され、燃料電池の発電性能は低下する。そのため、起動と停止との繰り返し運転を行っても発電性能を低下させないことが求められている。

[0004] さらに、従来、固体高分子電解質膜に十分なプロトン導電性を発揮させるため、アノードおよびカソードには、それぞれ加湿された燃料ガスおよび酸化剤ガスが供給されていた。しかしながら、供給ガスを加湿するためには加湿器等を設置する必要がある、燃料電池システム全体の小型化を図ることができない。燃料電池を低加湿下でも運転できれば、加湿器制御システムの簡

素化が可能となり、さらには無加湿下でも運転できれば、加湿機の設置そのものが不要となるため、低加湿下または無加湿下であっても燃料電池を高い性能を維持しながら運転する方法の出現が望まれる。

[0005] 特許文献1には、カーボン担体に白金等を担持してなる担持触媒、および親水性担体（ゼオライト、チタニア等）に白金等を担持してなる担持触媒を含む触媒を含む触媒層を備えたアノードを有する膜電極接合体が開示されており、燃料電池にこれを用いることにより供給ガスの加湿量を低減できると記載されている。

[0006] また、特許文献2には、電極に触媒金属、触媒金属を担持するカーボン系の導電性担体、プロトン導電性部材および疎水性粒子担持親水性粒子を含む触媒層を有する燃料電池が開示されており、この燃料電池は、湿度（加湿条件）が広範囲に亘る供給ガスに適用可能であると記載されている。

[0007] 一方、特許文献3には、高電位に耐性を持つ担体として、窒素含有有機物と金属とを含む原料を炭素化して得られる担体に白金などの貴金属触媒を担持してなる触媒体が開示されており、この担体は耐久性と触媒担持性能との両立を高いレベルで達成できると記載されている。

[0008] 特許文献4には、金属元素、炭素、窒素および酸素の各原子を含む触媒担体と、該担体に担持された白金などの金属触媒とからなる触媒が開示されている。また、特許文献5、6にも、金属元素、炭素、窒素および酸素の各原子を含む触媒が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2004-342505号公報

特許文献2：特開2005-174835号公報

特許文献3：特開2011-115760号公報

特許文献4：国際公開WO2009/104500号

特許文献5：国際公開WO2010/126020号

特許文献6：国際公開WO2011/099493号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、特許文献 1、2 の膜電極接合体ないし燃料電池には、カーボン系の担体が用いられているため、上述したように水の存在により担体であるカーボンが劣化し、その結果、燃料電池の発電性能が低下するという問題があった。また、これらは、カソード等への供給ガスの湿度を低くした場合に、電圧低下の抑制に改善の余地があった。
- [0011] 一方、特許文献 3～6 には、燃料電池を運転する際にカソード等の電極に供給するガスの加湿の程度を低くしようという課題は認識されていない。さらに、特許文献 5、6 には、これらに開示された触媒を、白金等の貴金属触媒の担体として使用することについても記載されていない。
- [0012] 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、カソード等の電極に低加湿ないし無加湿のガスを供給して燃料電池を運転する方法であって、高加湿の供給ガスを使用する場合と比べて電圧を著しく低下させることなく燃料電池を運転する方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者らは、鋭意研究した結果、特定の酸素還元触媒を含む層を備えたカソードを用い、このカソードに酸素ガスを含む低加湿の酸化剤ガスを供給して燃料電池を運転することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

- [0014] 本発明は、例えば以下の [1] ～ [12] に関する。

- [0015] [1]

カソードと、アノードと、両電極間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体を備えた燃料電池の運転方法であって、

前記カソードは、複合粒子を含む酸素還元触媒を含有する層を備え、

前記複合粒子は、金属元素 M 1 の化合物の一次粒子が炭素からなる構造体中に分散している粒子であり、かつ、前記複合粒子は、チタン、ニオブ、ジ

ルコニウム、タンタルおよびスズからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素 M 1、ならびに炭素、窒素および酸素の各原子を、全金属元素 M 1 の 1 モルに対し、炭素を 0.5 モル以上 7 モル以下、窒素を 0 モルより大きく 1 モル以下、酸素を 1 モル以上 3 モル以下の割合で含有し、

前記カソードに、酸素ガスを含み、前記膜電極接合体の温度での相対湿度が 60% 以下である酸化剤ガスを供給し、

前記アノードに燃料ガスを供給する燃料電池の運転方法。

[0016] [2]

前記金属元素 M 1 がチタンである上記 [1] に記載の燃料電池の運転方法。

[0017] [3]

前記複合粒子をラマン分光測定して得られるスペクトルにおける D バンドのピーク強度の、G バンドのピーク強度に対する強度比 (D/G 比) が 0.4 ~ 1.0 である上記 [1] または [2] に記載の燃料電池の運転方法。

[0018] [4]

前記複合粒子が、鉄、ニッケル、クロム、コバルトおよびマンガンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素 M 2 を、1 モルの金属元素 M 1 に対し 0.3 モル以下の割合で含有する上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。

[0019] [5]

前記金属元素 M 1 がチタンであり、前記複合粒子を Cu-K α 線を用いて X 線回折測定して得られる回折パターンにおいて、 $2\theta = 26 \sim 28^\circ$ の領域 A、 $2\theta = 35 \sim 37^\circ$ の領域 B、 $2\theta = 40 \sim 42^\circ$ の領域 C および $2\theta = 53 \sim 55^\circ$ の領域 D のそれぞれにピークが存在し、かつ回折パターンに現れる全てのピークの中で最大の強度を持つピークが領域 A に存在する上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。

[0020] [6]

前記金属元素 M 1 がチタンであり、X 線吸収端近傍構造 (XANES) 解

析から求めた前記複合粒子中のチタンの価数が3より大きく4未満である上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。

[0021] 〔7〕

前記酸素還元触媒が貴金属元素またはその合金からなる粒子を有する上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。

[0022] 〔8〕

前記貴金属元素が、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウムおよびルテニウムから選ばれる少なくとも1種の貴金属である上記〔7〕に記載の燃料電池の運転方法。

[0023] 〔9〕

前記貴金属元素の合金が、貴金属元素と、鉄、ニッケル、クロム、コバルト、チタン、銅、バナジウムおよびマンガンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素とからなる合金である上記〔7〕または〔8〕に記載の燃料電池の運転方法。

[0024] 〔10〕

前記アノードが酸素還元触媒を含有する層を備え、前記酸素還元触媒が前記複合触媒および貴金属元素またはその合金からなる粒子を含む上記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。

[0025] 〔11〕

前記アノードに、前記燃料ガスとして、前記膜電極接合体の温度での相対湿度が60%以下であるガスを供給する上記〔1〕～〔10〕のいずれかに燃料電池の運転方法。

[0026] 〔12〕

カソードと、アノードと、両電極間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体を備えた燃料電池、前記カソードに酸素ガスを含み、前記膜電極接合体の温度での相対湿度が60%以下である酸化剤ガスを供給する手段、および前記アノードに燃料ガスを供給する手段を備え、

前記カソードが、金属元素M1の化合物の一次粒子が炭素からなる構造体

中に分散してなる複合粒子を含み、かつ、前記複合粒子は、チタン、ニオブ、ジルコニウム、タンタルおよびスズからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属元素M 1、ならびに炭素、窒素および酸素の各原子を、１モルの金属元素M 1 に対し、炭素を０．５モル以上７モル以下、窒素を０モルより大きく１モル以下、酸素を１モル以上３モル以下の割合で含有する層を備えたカソードである

発電装置。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、高加湿の供給ガスを使用する場合と比べて電圧を著しく低下させることなく燃料電池を運転できる。

[0028] 特に、前記酸素還元触媒を用いた上記構成の燃料電池（より詳しくは、固体高分子型燃料電池）は、本発明の方法で運転すると、性能が高く、特に良好な初期性能を有し（すなわち、初期電圧が高く）、かつ起動停止耐久性が良好な結果が得られることもある。また、前記酸素還元触媒を用いた燃料電池は、従来の白金担持カーボン触媒を用いた燃料電池よりも安価であるという特徴を持つ。この燃料電池を備え、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において、本発明の方法で燃料電池を運転すると、これらの機能を向上させられることもある。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]図１は、製造例２５で使用した反応器の模式図である。

[図2]図２（a）は製造例４の過程で得られた触媒（４）の透過型電子顕微鏡像である。図２（b）は製造例５の過程で得られた触媒（５）の透過型電子顕微鏡像である。図２（c）は製造例１３の過程で得られた触媒（１３）の透過型電子顕微鏡像である。

[図3]図３は製造例４で得られた触媒（４）の粉末X線回折パターンである。

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

発明を実施するための形態

[0030] 本発明に係る燃料電池の運転方法は、
カソードと、アノードと、両電極間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体を備えた燃料電池の運転方法であって、
前記カソードは特定の酸素還元触媒を含む層を備えたカソードであり、
前記カソードに、酸素ガスを含み、前記膜電極接合体の温度での相対湿度が60%以下である酸化剤を供給し、
前記アノードに燃料を供給すること
ことを特徴としている。

[0031] <酸素還元触媒>

本発明の燃料電池の運転方法で用いられる酸素還元触媒は、チタン、ニオブ、ジルコニウム、タンタルおよびスズからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素M1、ならびに炭素、窒素および酸素の各原子を、以下の特定の割合で含有し、金属元素M1の化合物の一次粒子が炭素からなる構造体中に分散してなる複合粒子を含む。

[0032] [複合粒子]

複合粒子中の炭素原子の含量は、金属元素M1原子1モルに対し、0.5モル以上7モル以下、好ましくは1.5～6モル、より好ましくは2.5～5モルであり、窒素原子の含量は、金属元素M1原子1モルに対し、0モルより大きく1モル以下、好ましくは0.01～0.4モル、より好ましくは0.02～0.2モルであり、酸素原子の含量は、金属元素M1原子1モルに対し、1モル以上3モル以下、好ましくは1～2.5モル、より好ましくは1.2～2.2モルである。

[0033] 前記酸素還元触媒は親水性であるため、このような酸素還元触媒をカソード触媒層に含む燃料電池を運転すると、従来の、疎水性のカーボン触媒担体として用いた燃料電池を運転する場合と異なり、燃料電池の運転（発電）によって生じた水を固体高分子電解質膜に供給できるため、供給ガスとして低加湿または無加湿の供給ガスを用いても、高加湿の供給ガスを使用する場

合と比べて電圧を著しく低下させることなく燃料電池を運転することができると考えられる。

[0034] 前記複合粒子は、さらに第二の金属元素M2を含んでいても良い。第二の金属元素M2を含むと、酸素還元触媒の性能が向上する。第二の金属元素M2は、鉄、ニッケル、クロム、コバルトおよびマンガンからなる群から選ばれる少なくとも1種である。これらの中でもコストと触媒の性能とのバランスの観点から、鉄およびクロムが好ましく、鉄が特に好ましい。金属元素M2の含量は、1モルの金属元素M1に対して、0.3モル以下、好ましくは0.25モル以下、より好ましくは0.01～0.2モルである。金属元素M2の含有量がこの範囲であると酸素還元触媒の性能がより高まる。

[0035] 前記複合粒子は、ラマンスペクトル（前記複合粒子をラマン分光測定して得られるスペクトル）におけるDバンドのピーク強度の、Gバンドのピーク強度に対する強度比（D/G比、詳細は、後述する実施例に記載のとおりである。）が好ましくは0.4～1.0、より好ましくは0.5～0.95、さらに好ましくは0.6～0.90にある複合粒子である。D/G比が上記範囲にある複合粒子を使用すると、低加湿または無加湿の酸化剤ガスを使用して燃料電池を運転する際に、高加湿の酸化剤ガスを使用する場合と比べての電圧の低下をさらに抑制することができ、また燃料電池の起動と停止を繰り返し行った際の電圧の低下が少ない（以下「起動停止耐久性が良好である」などともいう。）。

[0036] D/G比を0.4よりも小さくすることは、費用対効果の観点からは有効でない。

[0037] 前記金属元素M1がチタンである場合には、前記複合粒子としては、Cu-K α 線を用いてX線回折測定して得られる回折パターンにおいて、 $2\theta = 26 \sim 28^\circ$ （領域A）、 $2\theta = 35 \sim 37^\circ$ （領域B）、 $2\theta = 40 \sim 42^\circ$ （領域C）および $2\theta = 53 \sim 55^\circ$ （領域D）のそれぞれにピークが存在し、かつ回折パターンに現れる全てのピークの中で最大の強度を持つピークが領域Aに存在する複合粒子が好ましい。

[0038] このようなXRDパターンを有する複合粒子は、ルチル型酸化チタンを主相として有すると考えられる。このような複合粒子を用いると、低加湿または無加湿の酸化剤ガスを使用して燃料電池を運転する際に、高加湿の酸化剤ガスを使用する場合と比べての電圧の低下をさらに抑制することができ、良好な起動停止耐久性が示される。

[0039] 前記金属元素M1がチタンである場合には、X線吸収端近傍構造（XANES）解析から求めた、前記複合粒子中のチタンの価数は3より大きく、4未満であることが好ましい。チタンの価数が前記範囲内であると、低加湿または無加湿の酸化剤ガスを使用して燃料電池を運転する際に、高加湿の酸化剤ガスを使用する場合と比べての電圧の低下をさらに抑制することができ、良好な起動停止耐久性が示される。

[0040] 前記複合粒子が金属元素M1の化合物の一次粒子が炭素からなる構造体中に分散してなる粒子であることは、たとえば、この粒子を透過型電子顕微鏡で観察することにより確認することができる。これは、以下に示す前記複合粒子の製造法においては、中心金属M1が炭素源、窒素源となる有機化合物中に高度に分散された前駆体の熱分解によることで、金属元素M1の化合物の一次粒子が炭素からなる構造体中に高度に分散してなる複合粒子が得られるためであると考えられる。

[0041] 前記複合粒子のBET法で算出される比表面積は、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $100\sim600\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $150\sim600\text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0042] <複合粒子の製造方法>

金属元素M1、炭素、窒素および酸素の各原子を特定の割合で含有し、金属元素M1の化合物の一次粒子が炭素からなる構造体中に分散してなる前記複合粒子は、たとえば、金属元素M1を含有する化合物（以下、「M1含有化合物（1）」ともいう。）および窒素含有有機化合物（2）の混合物（ただし、前記M1含有化合物（1）および前記窒素含有有機化合物（2）のうち少なくとも1つが酸素原子を有する。）に対して熱処理および酸化処理を

施すことで製造することができる。

[0043] 前記混合物は、好ましくは、

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

前記触媒前駆体溶液から溶媒を除去して固形分残渣 (すなわち、前記混合物) を得る工程 2

を経て製造される。

[0044] 前記複合粒子は、例えば、

M 1 含有化合物 (1) 、窒素含有有機化合物 (2) (ただし、前記 M 1 含有化合物 (1) および前記窒素含有有機化合物 (2) のうち少なくとも 1 つが酸素原子を有する。) および溶媒を混合して触媒前駆体溶液を得る工程 1 、

前記触媒前駆体溶液から溶媒を除去して固形分残渣を得る工程 2 、および前記固形分残渣を 5 0 0 ~ 1 4 0 0 ° C の温度で熱処理して熱処理物を得る工程 3

により製造することができる。

[0045] (工程 1)

工程 1 では、少なくとも M 1 含有化合物 (1) 、窒素含有有機化合物 (2) (ただし、前記 M 1 含有化合物 (1) および前記窒素含有有機化合物 (2) のうち少なくとも 1 つが酸素原子を有する。) および溶媒を混合して触媒前駆体溶液を得る。第二の金属元素 M 2 を含む前記複合粒子を調製する場合には、さらに第 2 の金属元素 M 2 を含有する化合物として、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 種の金属元素 M 2 を含有する化合物 (以下、「 M 2 含有化合物 (3) 」ともいう。) を前記触媒前駆体溶液に添加すればよい。これらの材料を添加する順序は、特に限定されない。

[0046] 反応を円滑に行うために、混合は、好ましくは溶媒を攪拌しながら行われる。その際に、上記化合物が溶媒に溶解しにくい場合は加温してもかまわな

い。また、混合時に急激に発熱する場合は、冷却しながら混合するか、または少量ずつ混合する。

[0047] M 1 含有化合物 (1) ;

前記M 1 含有化合物 (1) 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種を有することが好ましい。前記M 1 含有化合物 (1) としては、金属元素M 1 の錯体、並びに、金属元素M 1 のリン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、有機酸塩、酸ハロゲン化物（ハロゲン化物の中途加水分解物）、アルコキシド、エステル、ハロゲン化物、過ハロゲン酸塩および次亜ハロゲン酸塩が挙げられ、より好ましくは金属元素M 1 のアルコキシド、エステル、アセチルアセトン錯体、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸塩化物、酸臭化物、酸ヨウ化物および硫酸塩が挙げられる。さらに好ましくは、前記液相中の溶媒への溶解性の観点から、アルコキシドまたはアセチルアセトン錯体が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0048] M 1 含有化合物 (1) の具体例としては、

チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソブトキシド、チタンテトラペントキシド、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンオキシジアセチルアセトナート、トリス（アセチルアセトナート）第二チタン塩化物（ $[\text{Ti}(\text{acac})_3]_2[\text{TiCl}_6]$ ）（acacはアセチルアセトナートイオンを表わす。以下も同様である。）、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（ $\text{Nb}(\text{acac})_3(\text{O}-i\text{Pr})_2$ ）、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 ($\text{Zr}(\text{acac})_2(\text{O-iPr})_2$)、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；

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 ($\text{Sn}(\text{acac})_2(\text{O-iPr})_2$)、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、ニヨウ化スズ、オキシヨウ化スズ、酢酸スズ、シュウ酸スズ、酒石酸スズ、硫酸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。

[0049] 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、M1含有化合物(1)中のM1原子に配位可能な配位子となり得る化合物が好ましく、多座配位子（好ましくは、2座配位子または3座配位子）となり得る（キレートを形成し得る）化合物がさらに好ましい。

[0050] 窒素含有有機化合物(2)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0051] 窒素含有有機化合物(2)は、好ましくは、アミノ基、ニトリル基、イミド基、イミン基、ニトロ基、アミド基、アジド基、アジリジン基、アゾ基、イソシアナト基、イソチオシアネート基、オキシム基、ジアゾ基、ニトロソ基などの官能基、またはピロール環、ポルフィリン環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環などの環（これらの官能基および環をまとめて「含窒素分子団」ともいう。）を有する。

[0052] 窒素含有有機化合物(2)は、含窒素分子団を分子内に有すると、工程1での混合を経て、M1含有化合物(1)に由来する金属元素M1の原子により強く配位できると考えられる。

[0053] 前記含窒素分子団の中では、アミノ基、イミン基、アミド基、ピロール環、ピリジン環およびピラジン環がより好ましく、アミノ基、イミン基、ピロール環およびピラジン環がさらに好ましく、アミノ基およびピラジン環が、得られる酸素還元触媒の活性が特に高くなることから、特に好ましい。

[0054] 窒素含有有機化合物(2)は、好ましくは、水酸基、カルボキシル基、ホルミル基、ハロカルボニル基、スルホン酸基、リン酸基、ケトン基、エーテル基またはエステル基（これらをまとめて「含酸素分子団」ともいう。）を有する。窒素含有有機化合物(2)は、含酸素分子団を分子内に有すると、

工程 1 での混合を経て、M 1 含有化合物（1）に由来する金属元素 M 1 の原子により強く配位できると考えられる。

[0055] 前記含酸素分子団の中では、カルボキシル基およびホルミル基が、得られる酸素還元触媒の活性が特に高くなることから、特に好ましい。

[0056] 前記含窒素分子団および前記含酸素分子団を有する化合物としては、アミノ基およびカルボキシル基を有するアミノ酸、ならびにその誘導体が好ましい。

[0057] 前記アミノ酸としては、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン、ノルバリン、グリシルグリシン、トリグリシンおよびテトラグリシンが好ましく、上記アミノ酸等に加えて、アセチルピロールなどのアシルピロール類、ピロールカルボン酸、アセチルイミダゾールなどのアシルイミダゾール類、カルボニルジイミダゾール、イミダゾールカルボン酸、ピラゾール、アセトアニリド、ピラジンカルボン酸、ピペリジンカルボン酸、ピペラジンカルボン酸、モルホリン、ピリミジンカルボン酸、ニコチン酸、2-ピリジンカルボン酸、2, 4-ピリジンジカルボン酸、8-キノリノール、およびポリビニルピロリドンが挙げられ、得られる酸素還元触媒の活性が高いことから、2 座配位子となり得る化合物、具体的にはピロール-2-カルボン酸、イミダゾール-4-カルボン酸、2-ピラジンカルボン酸、2-ピペリジンカルボン酸、2-ピペラジンカルボン酸、ニコチン酸、2-ピリジンカルボン酸、2, 4-ピリジンジカルボン酸、および 8-キノリノールが好ましい。上記の中でも、アラニン、グリシン、リシン、メチオニン、チロシン、2-ピラジンカルボン酸、2-ピリジンカルボン酸がより好ましい。

[0058] 複合粒子中の炭素原子の含有量を前記好ましい範囲に調整しやすくするために、工程 1 で用いられる M 1 含有化合物（1）の金属元素 M 1 の原子数 A に対する、工程 1 で用いられる窒素含有有機化合物（2）の炭素の総原子数

Bの比 (B/A) は、好ましくは2～200、より好ましくは3～100、さらに好ましくは5～50である。

[0059] 複合粒子中の窒素原子の含有量を前記好ましい範囲に調整しやすくするために、工程1で用いられるM1含有化合物(1)の金属元素M1の原子数Aに対する、工程1で用いられる窒素含有有機化合物(2)の窒素の総原子数Cの比 (C/A) は、好ましくは1～28、より好ましくは2～17、さらに好ましくは3～12である。

[0060] 工程1で用いられるM1含有化合物(1)とM2含有化合物(3)との割合を、金属元素M1の原子と金属元素M2の原子とのモル比 ($M1:M2$) に換算して、 $M1:M2=1:a$ と表わすと、aの範囲は、好ましくは0.3以下、より好ましくは0.05～0.2である。

[0061] M2含有化合物(3)；

M2含有化合物(3)の具体例としては、

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

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

塩化クロム(II)、塩化クロム(III)、硫酸クロム(III)、硫化クロム(III)、硝酸クロム(III)、シュウ酸クロム(III)、リン酸クロム(III)、水酸化クロム(III)、酸化クロム(II)、

酸化クロム（ⅠⅠⅠ）、酸化クロム（ⅠⅤ）、酸化クロム（ⅤⅠ）、酢酸クロム（ⅠⅠ）、酢酸クロム（ⅠⅠⅠ）、乳酸クロム（ⅠⅠⅠ）等のクロム化合物；

塩化コバルト（ⅠⅠ）、塩化コバルト（ⅠⅠⅠ）、硫酸コバルト（ⅠⅠ）、硫化コバルト（ⅠⅠ）、硝酸コバルト（ⅠⅠ）、硝酸コバルト（ⅠⅠⅠ）、シュウ酸コバルト（ⅠⅠ）、リン酸コバルト（ⅠⅠ）、コバルトセン、水酸化コバルト（ⅠⅠ）、酸化コバルト（ⅠⅠ）、酸化コバルト（ⅠⅠⅠ）、四酸化三コバルト、酢酸コバルト（ⅠⅠ）、乳酸コバルト（ⅠⅠ）等のコバルト化合物；

塩化マンガン（ⅠⅠ）、硫酸マンガン（ⅠⅠ）、硫化マンガン（ⅠⅠ）、硝酸マンガン（ⅠⅠ）、シュウ酸マンガン（ⅠⅠ）、水酸化マンガン（ⅠⅠ）、酸化マンガン（ⅠⅠ）、酸化マンガン（ⅠⅠⅠ）、酢酸マンガン（ⅠⅠ）、乳酸マンガン（ⅠⅠ）、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。

[0062] 溶媒；

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

[0063] （工程２）

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

[0064] 溶媒の除去の方法、あるいはM1含有化合物(1)または窒素含有有機化合物(2)の性状によっては、工程2で得られた固形分残渣の組成または凝集状態が不均一であることがある。このような場合に、固形分残渣を、混合し、解砕して、より均一かつ微細な粉末としたものを工程3で用いると、粒径がより均一な複合粒子を得ることができる。

[0065] 固形分残渣を混合し、解砕するには、例えば、乳鉢、自動混練乳鉢、またはボールミルを用いる方法が挙げられ、固形分残渣が多量であり連続的な混合、解砕処理を行う場合には、ジェットミルなどが用いる方法が挙げられる。

[0066] (工程3)

工程3では、前記工程2で得られた固形分残渣を熱処理して熱処理物を得る。

[0067] この熱処理の際の温度は、たとえば500～1400℃、好ましくは700℃～1400℃であり、より好ましくは800℃～1300℃である。金属元素M1がチタンである場合には、複合粒子中でルチル型酸化チタンを主相とするために、700℃以上の温度が必要である。また、1400℃を越えると、複合粒子中の炭素、窒素および酸素の含有量を前記範囲内にすることが難しくなる。

[0068] 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。

[0069] 前記静置法で熱処理を行う場合には、昇温速度は、特に限定されないが、好ましくは1℃/分～100℃/分程度であり、さらに好ましくは5℃/分～50℃/分である。また、加熱時間は、好ましくは0.1～10時間、より好ましくは0.5～5時間、さらに好ましくは0.5～3時間である。静置法において加熱を赤外線ゴールドイメージ炉などの赤外線炉や管状炉で行なう場合、加熱時間は、0.1～10時間、好ましくは0.5～5時間である。前記加熱時間が前記範囲内であると、均一な熱処理物粒子が形成される傾向がある。

- [0070] ロータリーキルン等を用いた方法に代表される前記攪拌法の場合、前記固形分残渣の加熱時間は、通常0.1～5時間であり、好ましくは0.5～2時間である。本法において、炉に傾斜をつけるなどして連続的に加熱を行う場合は、定常的な炉内のサンプル流量から計算された平均滞留時間を前記加熱時間とする。
- [0071] 前記落下法の場合、前記固形分残渣の加熱時間は、通常0.5～10分であり、好ましくは0.5～3分である。前記加熱時間が前記範囲内であると、均一な熱処理物粒子が形成される傾向がある。
- [0072] 前記粉末捕捉法の場合、前記固形分残渣の加熱時間は、0.2秒～1分、好ましくは0.2～10秒である。前記加熱時間が前記範囲内であると、均一な熱処理物粒子が形成される傾向にある。
- [0073] 複合粒子の各構成元素の含有量を前記範囲内にしやすくするために、厳密な温度制御が可能な、電気を熱源とした電気炉や赤外線ゴールドイメージ炉などの赤外線炉を用いることが好ましい。
- [0074] 前記熱処理を行う際の雰囲気としては、複合粒子の各構成元素の含有量を前記範囲内にしやすくするために、非酸化性雰囲気であることが好ましい。その意味では、その主成分が非酸化性ガス雰囲気であることが好ましい。非酸化性ガスの中でも、比較的安価であり、入手しやすい点で窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、水素ガスが好ましく、窒素ガスおよびアルゴンガスがより好ましく、これらのガスと水素ガスとの混合ガスがさらに好ましい。これらの非酸化性ガスは、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。
- [0075] 前記熱処理の雰囲気中に水素ガスが含まれる場合には、水素ガスの濃度は、たとえば100体積%以下、好ましくは1～20体積%、より好ましくは1～5体積%である。
- [0076] 前記熱処理で得られた熱処理物は、そのまま次工程に使用してもよく、さらに解砕してから次工程に用いてもよい。なお、本明細書において、解砕、破碎等、熱処理物を細かくする操作を、特に区別せず「解砕」と表記する。

解砕を行うと、得られた酸素還元触媒を用いて電極を製造する際の加工性、および得られる電極の特性を改善できることがある。この解砕には、たとえば、ロール転動ミル、ボールミル、小径ボールミル（ビーズミル）、媒体攪拌ミル、気流粉碎機、乳鉢、自動混練乳鉢、槽解機またはジェットミルを用いることができる。

[0077] （工程４）

前記製造方法は、好ましくは、工程３で得られる熱処理物に対して、酸素原子を供与する酸化剤で酸化処理を行う工程４を含む。工程４での酸化処理の程度は、複合粒子の前記 D/G 比が $0.4 \sim 1.0$ の範囲になるように調製される。

[0078] 酸素原子を供与する酸化剤としては、過酸化水素、過塩素酸、過酢酸および水蒸気等を挙げることができる。

[0079] D/G 比は、酸化の程度を調整することにより、前記範囲内にすることができる。酸化を行うことで D/G 比を低下させることができるが、過剰な酸化処理はかえって D/G 比の増加を招く。工程４を実施する際には、予備実験により前記 D/G 比の範囲内とするための酸化の条件を求めておくといよい。酸化の程度は、酸化剤の種類、酸化剤の量、酸化処理温度および酸化処理時間等を適宜選択することにより調整することができ、特に酸化処理温度の調節が重要である。また、工程１において前記 $M2$ 含有化合物（３）（特に、鉄の化合物）を用いると、 D/G 比が低下する傾向にある。

[0080] 工程４は、工程３の終了後、すなわち前記熱処理物を 100°C よりも低い温度、好ましくは室温付近の $10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ にまで冷却してから実施してもよい（以下、この実施態様を「態様１」ともいう。）。

[0081] また、工程４は工程３と重複して実施してもよい（以下、この実施態様を「態様２」ともいう。）。つまり、工程３において、前記固形分残渣の熱処理の開始と同時にまたは開始後に、酸素原子を供与する酸化剤での酸化処理を実施してもよい。この場合には、厳密には前記熱処理物の酸化処理ではなく前記固形分残渣の酸化処理である可能性もあるが、ここでは、便宜上、いず

れの酸化処理も前記熱処理物の酸化処理とみなす。

[0082] 態様2では、前記酸化剤として、好ましくは水蒸気を用いられる。

[0083] 態様2は、酸化剤として水蒸気を用いる場合であれば、工程3での雰囲気ガス中に水蒸気を混合することで実施できる。混合される水蒸気量は、前記酸化処理が進行する限り特に制限はないが、0℃～50℃における飽和水蒸気量を導入する雰囲気ガスに含ませることが、取り扱いがしやすく好ましい。

[0084] さらに、態様2において、工程3の終了後も工程4を引き続き実施してもよい（以下、この実施態様を「態様3」ともいう。）。

[0085] この態様3では、工程3の終了時において、必ずしも複合粒子の前記D／G比が0.4～1.0の範囲になくてもよく、この場合には、工程3の終了後の工程4（以下「工程4a」ともいう。）において複合粒子の前記D／G比が0.4～1.0の範囲となるように調整されればよい。

[0086] 工程4aの温度条件は、前記態様1の温度条件と同様である。

[0087] 工程4aで用いられる酸化剤としては、過酸化水素、過塩素酸および過酢酸から選ばれる少なくとも1種が、取扱い易いことから好ましい。

[0088] 態様3は、工程4をこのように2段階で行うため、態様2と比べて前記D／G比を調整し易いという利点がある。

[0089] 態様3では、工程3と工程4aとの間に、前述した、熱処理物を解砕する工程を設けてもよい。

[0090] [複合触媒]

前記酸素還元触媒としては、前記複合粒子を含み、さらにこの複合粒子に担持された貴金属元素またはその合金（以下「貴金属等」とも記す。）からなる粒子（以下「貴金属粒子」ともいう。）を含む触媒（以下「複合触媒」ともいう。）が好ましい。前記酸素還元触媒が前記複合触媒であると、低加湿または無加湿の酸化剤ガスを使用して、高い初期電圧で燃料電池を運転することができる。

[0091] 前記貴金属元素としては、たとえば白金、金、パラジウム、イリジウム、

ロジウムおよびルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を挙げることができる。これらの中でも白金、パラジウムおよびイリジウムが好ましく、白金がより好ましい。

[0092] 前記貴金属元素の合金としては、前記貴金属元素同士の合金、ならびに、前記貴金属元素と、たとえば鉄、ニッケル、クロム、コバルト、チタン、銅、バナジウムおよびマンガンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素との合金が挙げられる。これらの中でも、鉄、コバルトおよびニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種と白金との合金が特に好ましい。

[0093] 前記複合触媒中の前記貴金属粒子の含量は、好ましくは 5 ～ 50 質量%、より好ましくは 20 ～ 40 質量%である。前記貴金属粒子の含量がこの範囲にあると、低加湿または無加湿の酸化剤ガスを使用して、より高い初期電圧で燃料電池を運転することができる。

[0094] これら貴金属等を担持させる方法としては、実用に供することができるように担持させることができれば特に制限はないが、貴金属等の前駆体を用いて貴金属等を担持させる方法が好適である。

[0095] ここで、貴金属等の前駆体とは、所定の処理により前記貴金属等になりうる物質であり、その具体例としては塩化白金酸、塩化イリジウム、塩化パラジウムおよびそれらの混合物などが挙げられる。

[0096] この貴金属等の前駆体を複合粒子に担持させる方法としては、特に制限はなく、従来公知の触媒金属担持技術を適用した方法を利用することができ、たとえば、

(1) 貴金属等の前駆体溶液中に複合粒子を分散させ、蒸発乾固する段階と、その後熱処理を加える段階とを含む方法、

(2) 貴金属等の前駆体コロイド溶液中に複合粒子を分散させ、貴金属等の前駆体コロイドを複合粒子に吸着させることにより、貴金属等を複合粒子に担持させる段階を含む方法、

(3) 貴金属等の前駆体を 1 種あるいはそれ以上含む溶液と複合粒子分散液との混合液の pH を調整することにより金属酸化物、含水酸化物、金属水酸

化物を得ると同時にこれらを複合粒子に吸着させる段階と、それらを還元する段階と、必要に応じてそれを熱処理する段階とを含む方法などが挙げられる。

[0097] <燃料電池>

本発明で用いられる燃料電池は、前記酸素還元触媒を含有する層（カソード触媒層）を備えたカソードと、アノードと、両電極間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体を備えている。

[0098] （燃料電池用触媒層）

前記アノード層は、触媒層（アノード触媒層）を備えており、アノード触媒層としては、従来公知のアノード触媒層（たとえば、白金担持カーボン触媒を含む触媒層）および前記酸素還元触媒を含有する触媒層が挙げられる。

[0099] 前記カソードおよび前記アノードの触媒層（燃料電池用触媒層）は、酸素還元触媒および高分子電解質を含んでいる。前記触媒層中における電気抵抗をより低減させるために、前記触媒層は、電子伝導性粒子をさらに含んでもよい。

[0100] 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。

[0101] 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１０～１０００ nmであり、より好ましくは１０～１００ nmである。

[0102] 電子伝導性粒子が炭素からなる場合、前記酸素還元触媒と電子伝導性粒子との質量比（触媒：電子伝導性粒子）は、好ましくは1：1～100：1である。

[0103] 前記触媒層は、通常、高分子電解質を含む。前記高分子電解質としては、燃料電池用触媒層において一般的に用いられているものであれば特に限定されない。具体的には、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体（例えば、ナフィオン（N A F I O N（登録商標））、スルホン酸基を有する炭化水素系高分子化合物、リン酸などの無機酸をドー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、ナフィオンが好ましい。前記触媒層を形成する際のナフィオンの供給源としては、5%ナフィオン溶液（DE 5 2 1、デュポン社製）などが挙げられる。

[0104] 触媒層の形成方法としては、特に制限はない。たとえば、前述の触媒層の構成材料を溶媒に分散した懸濁液を、後述する電解質膜またはガス拡散層に塗布する方法が挙げられる。前記塗布する方法としては、ディッピング法、スクリーン印刷法、ロールコーティング法、スプレー法、バーコーター塗布法などが挙げられる。また、前述の触媒層の構成材料を溶媒に分散した懸濁液を、塗布法またはろ過法により基材に触媒層を形成した後、転写法で電解質膜に触媒層を形成する方法が挙げられる。

[0105] （電極）

電極（カソードおよびアノード）は触媒層とガス拡散層（以下「GDL」とも記す。）とから構成される。

[0106] ガス拡散層とは、多孔質で、ガスの拡散を補助する層である。ガス拡散層としては、電子伝導性を有し、ガスの拡散性が高く、耐食性の高いものであれば何であっても構わないが、一般的にはカーボンペーパー、カーボクロスなどの炭素系多孔質材料や、軽量化のためにステンレス、耐食材を被服したアルミニウム箔が用いられる。

[0107] (膜電極接合体)

膜電極接合体は、カソード触媒層とアノード触媒層とこれらの触媒層の間に配置された高分子電解質膜で構成される。また、前記膜電極接合体は、ガス拡散層を有していてもよい。

[0108] 高分子電解質膜としては、例えば、パーフルオロスルホン酸系高分子を用いた高分子電解質膜または炭化水素系高分子を用いた高分子電解質膜などが一般的に用いられるが、高分子微多孔膜に液体電解質を含浸させた膜または多孔質体に高分子電解質を充填させた膜などを用いてもよい。

[0109] 前記膜電極接合体は、電解質膜および／またはガス拡散層に前記燃料電池用触媒層を形成後、カソード触媒層およびアノード触媒層を内側として電解質膜の両面をガス拡散層で挟み、例えばホットプレスすることで得ることができる。

[0110] <前記燃料電池を備えた物品>

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

[0111] 〔燃料電池の運転方法および発電装置〕

本発明に係る燃料電池の運転方法は、カソードと、アノードと、両電極間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体を備えた燃料電池の運転方法であって、

前記カソードは、前記酸素還元触媒を含有する層を備えたカソードであり

、

前記カソードに、酸素ガスを含み、前記膜電極接合体の温度での相対湿度が60%以下である酸化剤ガスを供給し、

前記アノードに燃料ガスを供給すること
ことを特徴としている。

[0112] この運転方法によれば、カソードに低湿度の酸化剤ガスを供給しながらも、高湿度の供給ガスを使用する場合と比べて電圧を著しく低下させることなく燃料電池を運転し、発電を行うことができる。

[0113] また、本発明に係る発電装置（燃料電池システム）は、カソードと、アノードと、両電極間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体を備え、燃料電池、前記カソードに酸素ガスを含み、前記膜電極接合体の温度での相対湿度が60%以下である酸化剤ガスを供給する手段、および前記アノードに燃料ガスを供給する手段を備え、前記カソードは、前記酸素還元触媒を含有する層を備えたカソードであることを特徴としている。

[0114] 前記酸化剤ガスを供給する手段は、酸化剤ガスを加湿するための加湿器を備えていてもよい。前記燃料ガスを供給する手段は、燃料ガスを加湿するための加湿器を備えていてもよい。いずれの手段も、加湿器を備えていなくてもよい。

[0115] 前記酸化剤ガスとしては、空気、酸素等の固体高分子型燃料電池に通常使用される酸化ガスを用いることができ、前記燃料ガスとしては、水素ガス等の固体高分子型燃料電池に通常使用される燃料ガスを用いることができる。
また、燃料には、メタノール等の液体燃料を用いても良い。

[0116] 前記酸化剤ガスの湿度（前記膜電極接合体の温度での相対湿度）は、60%以下であり、あるいは30%以下または0%であってもよい。

[0117] 上記湿度の調整方法は、酸化剤ガスや燃料ガスに所望する量の気体状の水を含ませることができればどのような方法でも良く、例えば、一定温度に保持した加湿器の水槽を通して酸化剤ガスや燃料ガスを供給する際、加湿器温度を調整することによって湿度を調整しても良い。

[0118] また、前記アノードが前記酸素還元触媒を含有する層を備えたアノードであるならば、アノードに低湿度の燃料ガスを供給しながらも、高湿度の供給ガスを使用する場合と比べて電圧を著しく低下させることなく燃料電池を運転し、発電を行うことができる。この場合の燃料ガスの湿度（前記膜電極接合体の温度での相対湿度）は、60%以下、あるいは45%以下または0%であってもよい。

[0119] 湿度が0%のガスを用いることは、供給ガスを加湿するための加湿器が不要となり、発電装置（燃料電池システム）を小型化できる点で好ましい。

実施例

[0120] 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。また、実施例および比較例における各種測定は下記の方法により行った。

[0121] [A. 分析方法]

1. 元素分析

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

[0122] 窒素・酸素：試料約0.1gを量り取り、N i - C u pに封入後、L E C O社製T C 6 0 0にて測定を行った。

[0123] 遷移金属元素（チタンなど）：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、適宜希釈し、I C P - O E S（S I I社製V I S T A - P R O）またはI C P - M S（A g i l e n t社製H P 7 5 0 0）を用いて定量した。

[0124] 2. 粉末X線回折測定

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

[0125] 各試料の粉末X線回折における回折線ピークは、信号（S）とノイズ（N）の比（S/N）が2以上で検出できるシグナルを1つのピークとみなして数えた。なお、ノイズ（N）は、ベースラインの幅とした。

[0126] 3. ラマン分光測定

日本分光製NRS-5100により顕微ラマン測定を行った。試料測定前に、リファレンス用シリコン基板を用いて装置の校正を行った。試料測定は格子測定モードにて行い、9箇所の測定を1回とし、それぞれ異なる試料位置において、合計5回（計45箇所）測定した。各々の測定で得られたスペクトルを平均化し、最終結果とした。なお、励起波長は532nmであり、露光時間および積算回数は、レーザー照射点1箇所につきそれぞれ3秒および5回とした。

[0127] 得られたスペクトルを、日本分光製Spectra Manager Version 2を用いて解析した。すなわち、適切なベースライン補正を行った後、スペクトルの850~2000 cm^{-1} 部位を、1340 cm^{-1} 、1365 cm^{-1} 、1580 cm^{-1} 、1610 cm^{-1} に極大を持つ4つのローレンツ関数を用いてピークフィッティングした。その結果得られた1340 cm^{-1} のピーク（Dバンド）と、1580 cm^{-1} のピーク（Gバンド）との強度比をD/G比として算出した。

[0128] 4. BET比表面積測定

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

[0129] 5. 透過型電子顕微鏡観察

透過型電子顕微鏡（TEM）観察を、日立製作所製H9500（加速電圧300kV）を用いて行った。観察試料は、試料粉体をエタノール中に超音波分散させた分散液を、TEM観察用マイクログリッド上に滴下することで作製した。また、日立製作所製HD2300（加速電圧200kV）を用いて、エネルギー分散型蛍光X線分析を行った。

[0130] 6. X線吸収分光（XAS）測定

兵庫県の播磨科学公園都市にある大型放射光施設、通称「Springer

8」を用いて、特開2011-240242の[0075]に記載された条件で測定を行った。具体的には以下のとおりである。

[0131] (1) 線源

エネルギー領域：3.8～72 keV

ビームの水平方向の発散：1.0 mrad

光子量： $\sim 10^{10}$ photons/s

エネルギー分解能： $\Delta E/E \sim 10^{-4}$

高調波除去率： $\sim 10^{-4}$

(2) 検出系

特開2011-240242の図8に示されるQXAFS法

(3) EXAFSのフィッティング方法に関する情報

ソフト名：athena, artemis, FEFF

引用指定文献："IFEFFIT: interactive EXAFS analysis and FEFF fitting" M. Newville, J. Synchrotron Rad. 8, pp 322-324 (2001).

(4) XANESのフィッティング方法に関する情報

吸収端エネルギーに対してVictoreen式($\mu M = C\lambda^{-3} - D\lambda^{-4}$)でフィッティングさせてバックグラウンド処理を行い、さらに規格化させた。

[0132] [B. 触媒の製造および分析]

[製造例1]

操作1-1

チタンテトライソプロポキシド5 mLおよびアセチルアセトン5 mLをエタノール15 mLと酢酸5 mLとの溶液に加え、室温で攪拌しながらチタン含有混合物溶液を作製した。また、グリシン3.76 g及び酢酸鉄(III)0.31 gを純水20 mLに加え、室温で攪拌して完全に溶解させて、グリシン含有混合物溶液を作製した。チタン含有混合物溶液をグリシン含有混合物溶液にゆっくり添加し、透明な触媒前駆体溶液を得た。ロータリーエバポレーターを用い、ウォーターバスの温度を約80℃に設定し、前記触媒前駆体溶液を加熱かつ攪拌しながら、溶媒をゆっくり蒸発させた。完全に溶媒を

蒸発させて得られた固形分残渣を乳鉢で細かく均一に潰して、粉末（１ a）を得た。

[0133] この粉末（１ a）を、管状炉に入れ、２５℃に保った蒸留水を含むバブラーを通して導入された、２５℃における飽和量の水蒸気を含み、水素ガスを４体積％含む水素ガスと窒素ガスとの混合ガス雰囲気下で、炉内を昇温速度２０℃／分で８８０℃まで昇温し、８８０℃で１時間熱処理した。この熱処理後の粉末を、室温まで放冷した後、遊星ボールミルを用いてイソプロパノール中で粉碎した後、濾別、乾燥し、粉末（１ b）を得た。

[0134] 操作 1-2

上記粉末（１ b）１．６ g を、蒸留水８００ mL と３０％過酸化水素水８００ mL との混合溶液に添加し、２５℃で２時間攪拌した。この後、濾別および乾燥を行い、粉末（以下「触媒（１）」とも記す。）を得た。

[0135] 操作 1-3

蒸留水１２５０ mL に、触媒（１）１．００ g および炭酸ナトリウム３６３ mg を加え、これらを超音波洗浄機で３０分間振とうした。得られた懸濁液をウォーターバス中で液温を８０℃に維持し、３０分間攪拌した。ここに、塩化白金酸六水和物０．６６０ g（白金０．２５０ g 相当）を含む蒸留水３０ mL を、１０分かけて滴下した（液温は８０℃に維持）。その後、液温８０℃で２時間攪拌した。次に、３７％ホルムアルデヒド水溶液２１．５ mL を上記懸濁液に５分かけて滴下した。その後、液温８０℃で１時間攪拌した。反応終了後、上記懸濁液を冷却し、ろ過により黒色粉末を濾別、乾燥した。

[0136] 得られた粉末を管状炉に入れ、水素ガスを４体積％含む水素ガスと窒素ガスの混合ガス雰囲気下で、昇温速度１０℃／分で８００℃まで加熱し、８００℃で１時間熱処理することにより、２０質量％の白金を含有する触媒（以下「複合触媒（１）」とも記す。）を得た。

[0137] [製造例 2, 3]

表 1 に示すように蒸留水、触媒（１）、炭酸ナトリウム、塩化白金酸六

水和物および37%ホルムアルデヒド溶液の量を変更したこと以外は製造例1と同様の操作を行い、白金含有量が表1のように異なる複合触媒(2)、(3)を得た。

[0138] 製造例4～22では、以下および表2に記載する操作を行い、それぞれ20質量%の白金を含有する複合触媒(4)～(22)を得た。

[0139] [製造例4]

操作4-1. 複合粒子の調製

製造例1の操作1-1の過程で得られる粉末(1a)を再度調製した。

[0140] この粉末(1a)を、管状炉に入れ、蒸留水を含むバブラーを通すことなく導入された、水素ガスを4体積%含む水素ガスと窒素ガスとの混合ガス雰囲気下で、炉内を昇温速度10℃/分で900℃まで昇温し、900℃で1時間熱処理した。この熱処理後の粉末を、室温まで放冷した後、遊星ボールミルを用いてイソプロパノール中で粉砕した後、濾別、乾燥し、粉末(4b)を得た。

[0141] 操作4-2. 過酸化水素処理

粉末(1b)を粉末(4b)1.6gに変更したこと以外は製造例1の操作1-2と同様の操作を行い、粉末(以下「触媒(4)」とも記す。)を得た。

[0142] 操作4-3. 白金担持操作

触媒(1)を触媒(4)1.00gに変更したこと以外は製造例1の操作1-3と同様の操作を行い、複合触媒(4)を得た。

[0143] [製造例5]

酢酸鉄(III)をフェロシアン化アンモニウム0.54gに変更したこと以外は製造例1の操作1-1と同様の操作を行い、粉末(以下「触媒(5)」とも記す。)を得た。

[0144] さらに、触媒(1)を触媒(5)1.00gに変更したこと以外は製造例1の操作1-3と同様の操作を行うことにより、複合触媒(5)を得た。

[0145] [製造例6-1]

製造例 4 の操作 4 - 1 を行い、次いで攪拌時間を 2 時間から 8 時間に変更したこと以外は製造例 4 の操作 4 - 2 と同様の操作を行い、粉末（以下「触媒（6 - 1）」とも記す。）を得た。さらに、触媒（1）を触媒（6 - 1）1. 0 0 g に変更したこと以外は製造例 1 の操作 1 - 3 と同様の操作を行い、複合触媒（6 - 1）を得た。

[0146] [製造例 6 - 2]

製造例 6 - 1 における攪拌時間を 3 0 分間に変更したこと以外は製造例 6 - 1 と同様の操作を行い、複合触媒（6 - 2）を得た。

[0147] [製造例 7]

製造例 4 の操作 4 - 1 を行い、次いで攪拌時の温度を 2 5 °C から 0 °C に変更したこと以外は製造例 4 の操作 4 - 2 と同様の操作を行い、粉末（以下「触媒（7）」とも記す。）を得た。さらに、触媒（1）を触媒（7）1. 0 0 g に変更したこと以外は製造例 1 の操作 1 - 3 と同様の操作を行い、複合触媒（7）を得た。

[0148] [製造例 8]

製造例 1 の操作 1 - 1 を行い、粉末（以下「触媒（8）」とも記す。）を得た。

[0149] さらに、触媒（1）を触媒（8）1. 0 0 g に変更したこと以外は製造例 1 の操作 1 - 3 と同様の操作を行うことにより、複合触媒（8）を得た。

[0150] [複合触媒（9）～（1 1）]

複合触媒（9）として、田中貴金属工業製の白金担持カーボン触媒（T E C 1 0 E 5 0 E）を、

複合触媒（1 0）として、田中貴金属工業製の白金担持カーボン触媒（T E C 1 0 E 5 0 E、複合触媒（9）と同一）を、

複合触媒（1 1）として、田中貴金属工業製の白金担持カーボン触媒（T E C 1 0 E A 5 0 E）を準備した。

[0151] [製造例 1 2]

酢酸鉄（1 1）を用いなかったこと以外は製造例 4 の操作 4 - 1 と同様の

操作を行い、粉末（以下「触媒（１２）」とも記す。）を得た。

[0152] さらに、触媒（１）を触媒（１２）１．００ｇに変更したこと以外は製造例１の操作１－３と同様の操作を行うことにより、複合触媒（１２）を得た。

[0153] [製造例１３]

製造例４の操作４－１を行い、粉末（以下「触媒（１３）」とも記す。）を得た。

[0154] さらに、触媒（１）を触媒（１３）１．００ｇに変更したこと以外は製造例１の操作１－３と同様の操作を行うことにより、複合触媒（１３）を得た。

[0155] [製造例１４]

管状炉をＵＬＶＡＣ－ＲＩＫＯ社製赤外線ゴールドイメージ炉に変更し、熱処理温度を９００℃から１１００℃に変更したこと以外は製造例４の操作４－１と同様の操作を行い、粉末（以下「触媒（１４）」とも記す。）を得た。

[0156] さらに、触媒（１）を触媒（１４）１．００ｇに変更したこと以外は製造例１の操作１－３と同様の操作を行うことにより、複合触媒（１４）を得た。

[0157] [製造例１５]

製造例７における攪拌時の温度を４０℃に変更したこと以外は製造例７と同様の操作を行い、複合触媒（１５）を得た。

[0158] [製造例１６]

製造例７における攪拌時の温度を６０℃に変更したこと以外は製造例７と同様の操作を行い、複合触媒（１６）を得た。

[0159] [製造例１７]

製造例７における攪拌時の温度を１００℃に変更したこと以外は製造例７と同様の操作を行い、複合触媒（１７）を得た。

[0160] [製造例１８]

炭化チタン（添川理化学製）5.10g、酸化チタン（和光純薬製）0.80gおよび窒化チタン（添川理化学製）0.31gをよく混合し、1800℃で3時間、窒素ガス雰囲気中で加熱した。得られた焼結体を、室温まで放冷した後に自動乳鉢で粉碎して粉末（18a）を得た。

[0161] この粉末（18a）を、管状炉に入れ、蒸留水を含むバブラーを通すことなく導入された、酸素ガスを1体積%含み、水素ガスを4体積%含み、残余が窒素ガスである混合ガス雰囲気下で昇温させ1000℃で10時間熱処理し、粉末（以下「触媒（18）」とも記す。）を得た。

[0162] さらに、触媒（1）を触媒（18）1.00gに変更したこと以外は製造例1の操作1-3と同様の操作を行うことにより、複合触媒（18）を得た。

[0163] [製造例19]

触媒（1）をルチル型酸化チタン（和光純薬製）（以下「触媒（19）」とも記す。）1.00gに変更したこと以外は製造例1の操作1-3と同様の操作を行うことにより、複合触媒（19）を得た。

[0164] [製造例20]

触媒（1）を炭化チタン（添川理化学製）（以下「触媒（20）」とも記す。）1.00gに変更したこと以外は製造例1の操作1-3と同様の操作を行うことにより、複合触媒（20）を得た。

[0165] [製造例21]

触媒（1）を窒化チタン（添川理化学製）（以下「触媒（21）」とも記す。）1.00gに変更したこと以外は製造例1の操作1-3と同様の操作を行うことにより、複合触媒（21）を得た。

[0166] [製造例22]

触媒（1）をチタン炭窒化物（アライドマテリアル社製）（以下「触媒（22）」とも記す。）1.00gに変更したこと以外は製造例1の操作1-3と同様の操作を行うことにより、20質量%の白金を含有する触媒（以下「複合触媒（22）」とも記す。）を得た。

[0167] [製造例 2 3]

蒸留水 200 ml に、ルチル型酸化チタン（和光純薬製）（以下「触媒（2 3）」とも記す。） 0.750 g および炭酸ナトリウム 57.4 mg を加え、これらを超音波洗浄機で 30 分間振とうさせた。得られた懸濁液をウォーターバス中で液温を 80℃ に維持し、30 分間攪拌した。ここに、塩化白金酸六水和物（和光純薬製） 0.105 g（白金 39.5 mg 相当）を含む蒸留水 5.25 mL を、10 分かけて滴下した（液温は 80℃ に維持）。その後、液温 80℃ で 2 時間攪拌した。次に、37%ホルムアルデヒド水溶液（和光純薬製） 3.39 ml を上記懸濁液に 5 分かけて滴下した。その後、液温 80℃ で 1 時間攪拌した。反応終了後、上記懸濁液を冷却し、ろ過により黒色粉末を濾別、乾燥し、5 質量%の白金を含有する触媒（以下「複合触媒（2 3）」とも記す。）を得た。

[0168] さらに、上記 5 質量%の白金を含有する触媒と、田中貴金属工業製の白金担持カーボン触媒（TEC10E50E）とを 6 : 4 の割合にて混合することで、21.6 質量%の白金を含有する触媒組成物（以下「混合触媒（2 3）」とも記す。）を得た。

[0169] [製造例 2 4]

特開 2011-115760 の実施例 1（[0090]～[0097]）の記載にしたがって、炭素化材料（IK(Co)1000℃AW）（以下「触媒（2 4）」とも記す。）を得た。

[0170] さらに、触媒（1）を触媒（2 4） 1.00 g に変更したこと以外は製造例 1 の操作 1-3 と同様の操作を行うことにより、20 質量%の白金を含有する触媒（以下「複合触媒（2 4）」とも記す。）を得た。

[0171] [製造例 2 5]

160℃ に設定した加熱管に、四塩化チタン（純正化学製）を 6 g / 時間で供給し、さらに窒素ガスを 1 L / 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（a）を得た。この混合ガス（a）を、図 1 の符号 2 に示したように反応器に供給した。

[0172] 120℃に設定した加熱管に、水を0.1g/時間で供給し、さらに窒素ガスを100mL/分で供給し、水蒸気および窒素ガスの混合ガス（b）を得た。

[0173] 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60sccmを100mL/分の窒素ガスで希釈した混合ガスと前記混合ガス（b）との混合ガス（c）を、図1の符号3に示したように反応器に供給した。反応器を外部から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。

[0174] 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、粉末を得た（以下「触媒（25）」とも記す。）。

[0175] さらに、触媒（1）を触媒（25）1.00gに変更したこと以外は製造例1の操作1－3と同様の操作を行うことにより、20質量%の白金を含有する触媒（以下「複合触媒（25）」とも記す。）を得た。

[0176] [透過型電子顕微鏡観察]

触媒（4）、触媒（5）、および、触媒（13）の透過型電子顕微鏡（TEM）観察像を図2の（a）、（b）、（c）にそれぞれ示す。図2において「5」はチタン化合物の一次粒子であり、「6」はグラファイト様カーボンであり、「7」はアモルファス様カーボンである。上記TEM観察および、エネルギー分散型蛍光X線分析より、いずれの触媒においても、グラファイト様、あるいはアモルファス様の炭素構造体とともに、チタン化合物の一次粒子が観察された。ここで、チタン化合物一次粒子の二次凝集は観察されず、また、前記チタン化合物一次粒子が、前記カーボンの構造体中に分散している様子が確認された。特筆すべきは、触媒（4）および触媒（5）では、触媒（13）と比べてアモルファス様カーボンが減少し、グラファイト様カーボンがより鮮明に観察されたことである。

[0177] 同様の傾向が、触媒（1）および触媒（6－1）～触媒（8）においても確認された（図は省略）。

[0178] [粉末X線回折分析]

触媒（４）の粉末X線回折（XRD）パターンを図３に示す。

[0179] 参照系として測定した標準サンプルであるルチル型 TiO_2 （和光純薬製）のXRDパターンには、 $2\theta = 26 \sim 28^\circ$ の範囲（領域A）、 $2\theta = 35 \sim 37^\circ$ の範囲（領域B）、 $2\theta = 40 \sim 42^\circ$ の範囲（領域C）および $2\theta = 53 \sim 55^\circ$ の範囲（領域D）のそれぞれにピークが存在し、XRDパターン（ $2\theta = 0 \sim 90^\circ$ の範囲）に現れる全てのピークの中で最大の強度を持つピークが領域Aに存在するという特徴があるところ、触媒（４）のXRDパターンでもこれらの特徴が観察されたことから、触媒（４）の主相はルチル型酸化チタンと同定された。

[0180] 触媒（１）、および触媒（５）～触媒（８）のXRDパターン（図は省略）においても、ルチル型 TiO_2 のXRDパターンにおける上記の特徴が観察されたことから、これらの触媒の主相はルチル型酸化チタンと同定された。

[0181] [X線吸収分光分析]

触媒（１）、触媒（４）～触媒（８）に対してX線吸収分光（XAS）測定を行った。

[0182] チタンのX線吸収端近傍構造（XANES）において、X線吸収の閾値は、参照系として測定した標準サンプル、 TiO_2 （チタンの価数4）および Ti_2O_3 （チタンの価数3）の間の値であった。これより、触媒（１）、触媒（４）～触媒（８）が含有するチタンの価数は3より大きく4未満と見積もられた。

[0183] [元素分析、ラマン測定]

各触媒について、元素分析結果、ラマン分光分析において上記の方法で算出されたD/G比、BET法により算出された比表面積を表4、5に示す。

[0184] [C. 燃料電池用膜電極接合体の製造]

1. カソード用インクの調製

上記複合触媒（１）～（３）、（１０）、（１１）、混合触媒（２３）（いずれも60.0mg）のいずれか1つに、プロトン伝導性材料であるナフ

イオンの5%水溶液0.12g（ナフィオン6.0mgを含有する水溶液（和光純薬製））、純水3.36mL、およびイソプロパノール3.36mLを加え、これらに氷水中で30分間超音波照射することにより、カソード用インク（1）～（3）、（10）、（11）、（23）をそれぞれ調製した。（なお、カソード用インクの番号は、使用した複合触媒の番号と一致する。以下も同様である。）

上記複合触媒（1）に替えて上記複合触媒（9）または（24）を用い、表3に示すように触媒、5%ナフィオン水溶液、純水およびイソパノールの量を変更したこと以外はカソード用インク（1）の調製と同様の操作を行い、単位面積あたりの複合触媒量が表3のように異なるカソード用インク（9）、（24）をそれぞれ調整した。

[0185] 上記複合触媒（4）～（8）、（12）～（22）、（25）（いずれも33.7mg）のいずれか1つと、電子伝導性材料としてグラファイト化カーボンプラック（GrCB-K、昭和電工製）8.43mgとを混合し、そこへ表3に示す量の5%ナフィオン水溶液、純水、イソパノールを加え、これらに氷水中で30分間超音波照射することにより、単位面積あたりの複合触媒量が表3のように異なるカソード用インク（4）～（8）、（12）～（22）、（25）をそれぞれ調製した。

[0186] 2. 燃料電池用触媒層を有するカソードの作製

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

[0187] 浸漬物を、室温乾燥後、350℃で1時間加熱することにより、カーボンペーパー内部にPTFEが分散し撥水性を有するカソードGDLを得た。以下のカソード（1）～（25）の作製では、このカソードGDLを5cm×5cmの大きさとして使用した。

[0188] 次に、前記カソードGDLの表面に、自動スプレー塗布装置（サンエイテック社製）により、80℃で、上記カソード用インク（1）を塗布すること

により、複合触媒（１）の量が単位面積当たり 0.500 mg/cm^2 であるカソード触媒層をカソード GDL 表面に有するカソード（１）を作製した。

[0189] 上記カソード用インク（１）に替えて上記カソード用インク（２）～（２５）のいずれか１つを用いたこと以外はカソード（１）の作製と同様の操作を行い、単位面積あたりの触媒量が表３のように異なるカソード（２）～（２５）を作製した。

[0190] なお、上記各カソードにおける単位面積あたりの貴金属量は、いずれも 0.1 mg/cm^2 とした。

[0191] ３．アノード用インクの調製

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

[0192] ４．燃料電池用触媒層を有するアノード電極の作製

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

[0193] 浸漬物を、室温乾燥後、 350°C で１時間加熱することにより、カーボンペーパー内部に PTFE が分散し撥水性を有するアノード GDL を得た。

[0194] 次に、 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ の大きさとした前記アノード GDL の表面に、自動スプレー塗布装置（サンエイテック社製）により、 80°C で、上記アノード用インク（１）を塗布することにより、白金担持カーボン触媒の量が単位面積あたり 1.00 mg/cm^2 であるアノード触媒層をアノード GDL 表面に有する電極（以下「アノード（１）」ともいう。）を作製した。

[0195] ５．燃料電池用膜電極接合体の作製

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

[0196] 電解質膜（ナフィオン膜（NR-212、DuPont社製））を前記カソード（1）および前記アノード（1）で挟み、カソード触媒層およびアノード触媒層が前記電解質膜に密着するように、ホットプレス機を用いて、温度140℃、圧力1MPaで7分間かけてこれらを熱圧着し、MEA（1）を作製した。

[0197] さらに、カソード（1）をカソード（2）～カソード（25）に変更し、上記と同様にして、MEA（2）～MEA（25）をそれぞれ作製した。

[0198] 6. 単セルの作製

上記5で作製したMEA（1）を、2つのシール材（ガスケット）、2つのガス流路付きセパレーター、2つの集電板および2つのラバーヒータで挟んでボルトで固定し、これらを所定の面圧（0.8Pa）になるように締め付けて、固体高分子形燃料電池の単セル（以下「単セル（1）」ともいう。）（セル面積：5cm²）を作製した。

[0199] さらに、MEA（1）をMEA（2）～MEA（25）に変更し、上記と同様にして、単セル（2）～単セル（25）をそれぞれ作製した。

[0200] 〔親水／疎水性評価〕

前記複合触媒または混合触媒に水を滴下した際に、触媒に水が速やかに浸透した場合には、前記触媒は親水性であると判断した。それに対して、例えばグラファイトカーボン粉に滴下された水はグラファイトカーボン粉表面で水滴となり浸透しないので、グラファイトカーボン粉は疎水性であると判断される。

[0201] 上述の試験によって、親水性と判断されたのは、複合触媒（1）～（8）、（12）～（22）及び（25）であった。

[0202] 〔D. 燃料電池の運転〕

〔実施例1〕

1. 低湿度での燃料電池の運転

上記単セル（1）を80℃、アノード加湿器を60℃に温度調節した後、アノード側に燃料として相対湿度（RH）が約45%の水素ガスを、アノー

ド加湿器を通して供給し、カソード側に空気（乾燥空気）を、加湿器を通さずに供給した。酸素有効利用率40%、水素ガス有効利用率10%以上の条件下において、燃料電池（単セル（1））を運転し、電流密度が 0.3 A/cm^2 における定電流クーロメトリー測定を実施し、20時間後の電圧値（V）を測定した。乾燥空気を用いた場合の前記電圧値の、相対湿度（RH）が100%の空気を用いた場合の電圧値に対する比（以下「電圧比（低加湿／高加湿）」と記す。）を、表4、5に示す。なお、相対湿度（RH）が100%の空気を用いた場合の電圧値としては、後述の起動停止耐久性試験で測定された電流－電圧（I－V）特性の「初期電圧」の値を採用した。

[0203] ここで特筆すべきは、複合触媒（1）～（8）、及び複合触媒（12）～（17）を用いた場合には、混合触媒（23）を用いた場合と異なり、高い上記電圧比（低加湿／高加湿）が得られたことである。これは、混合触媒（23）においては、親水部となる TiO_2 部位とカーボン部位とが触媒層内において均一に分散していないことに対して、複合触媒（1）～（8）、及び複合触媒（12）～（17）では金属元素M1の化合物の一次粒子が炭素からなる構造体中に高度に分散していることが上記電圧比（低加湿／高加湿）の差異を生じる原因となっていると推測される。一般的に、混合触媒（23）のように性質の異なる複数種の粒子（例えば、酸化チタンのように比重や親水性の高い無機物粒子と比重や親水性の低いカーボン粒子）を均一に混合し、製膜することは技術的に困難であることが知られており、本願における複合触媒（1）～（8）、及び複合触媒（12）～（17）を用いることで、より簡便に、高い性能を有する低湿度で燃料電池を運転する方法を提供できる。

[0204] 2. 起動停止耐久性試験

上記低湿度での燃料電池の運転試験結果において発電性能を示した複合触媒について、起動停止耐久性試験を実施した。

[0205] 上記単セル（1）を80℃、アノード加湿器を80℃、カソード加湿器を80℃に温度調節した。この後、アノード加湿器を通して、アノード側に燃

料として相対湿度（RH）が100%の水素ガスを、カソード加湿器を通して、カソード側に相対湿度（RH）が100%の空気をそれぞれ供給し、単セル（1）の電流－電圧（I－V）特性を評価した。

[0206] 次いで、上記単セル（1）を80℃、アノード加湿器を80℃、カソード加湿器を80℃に温度調製した状態で、アノード加湿器を通して、アノード側に相対湿度（RH）が100%の水素ガスを、カソード加湿器を通して、カソード側に相対湿度（RH）が100%の窒素ガスをそれぞれ供給しながら、図4に示すような、1.0V－1.5V、および、1.5V－1.0Vからなる三角波電位サイクルを20000回印加し、その後、再び上述した条件にて電流－電圧（I－V）特性を評価した。

[0207] さらに、上述のように三角波電位サイクルを20000回印加した後の電流－電圧（I－V）特性から得られた、0.3A/cm²における電圧値の、三角波電位サイクルを印加する前の電流－電圧（I－V）特性から得られた、0.3A/cm²における電圧値（以下「初期電圧」とも記す。）に対する比（以下「電圧保持率」とも記す。）を求めた。「初期電圧」および「電圧保持率」を表4、5に示す。

[0208] 燃料電池（単セル）の電流－電圧（I－V）特性において、ある一定の電流密度における電圧値は、当該燃料電池の性能の指標となる。すなわち、前記初期電圧が高いほど、燃料電池の初期性能が高いことを意味し、ひいては酸素還元触媒の活性が高いことを示す。また、前記電圧保持率が高いほど、燃料電池、ひいては酸素還元触媒の起動停止耐久性が高いことを示す。

[0209] なお、この試験は、水に対する触媒（貴金属触媒を担持する担体）の腐食安定性を評価するものであるので、高加湿の酸化剤ガスを用いた場合に高い電圧保持率を有する燃料電池は、低加湿や無加湿の酸化剤ガスを用いた場合にも高い電圧保持率を示すといえる。

[0210] [実施例2～14、比較例1～11]

単セル（2）～単セル（25）のそれぞれについて、実施例1と同様に燃料電池（単セル）を運転し、その評価を行った。結果を表4、5に示す。な

お、実施例および比較例の番号と、使用した単セルの番号との対応関係は表 4、5 に記載のとおりである。ただし、初期電圧が低いものについては、低湿度での燃料電池の運転及び起動耐久性試験は実施しなかったものもある。

[0211]

[表1]

	蒸留水 [ml]	触媒(1) [g]	炭酸ナトリウム [mg]	滴下した溶液			37%ホルムアルデヒド水溶液 [ml]	触媒の白金含有量 質量%	
				塩化白金酸化六水和物 [g]	白金相当量 [g]	蒸留水 [ml]			
製造例1	1250	1.00	363	0.660	0.250	30	21.5	20	複合触媒(1)
製造例2	399.4	0.70	116	0.217	0.078	10.8	6.8	10	複合触媒(2)
製造例3	617	0.70	179.3	0.335	0.124	16.8	10.6	15	複合触媒(3)

[0212]

[表2]

複合粒子の調製									
複合粒子含有混合物溶液				加熱処理		過酸化水素処理		白金担持操作	
グリシン含有混合物溶液				炉		攪拌		触媒	
酢酸鉄(Ⅱ) [g]		フェロシアン化アンモニウム [g]		温度 [°C]	時間 [hour]	温度 [°C]			
製造例4	0.31	0.00		管状炉	2	25	触媒(4)	複合触媒(4)	
製造例5	0.00	0.54			—	—	触媒(5)	複合触媒(5)	
製造例6-1	0.31	0.00			8	25	触媒(6-1)	複合触媒(6-1)	
製造例6-2					0.5	触媒(6-2)	複合触媒(6-2)		
製造例7				2	0	触媒(7)	複合触媒(7)		
製造例8				—	—	触媒(8)	複合触媒(8)：「操作1-1」により複合粒子を調製		
製造例9				—		複合触媒(9)： TEC10E50E			
製造例10				—		複合触媒(10)： TEC10E50E、複合触媒(9)と同一			
製造例11				—		複合触媒(11)： TEC10EA50E			
製造例12	0.00	0.00		管状炉	900	—	触媒(12)	複合触媒(12)	
製造例13	1100				触媒(13)		複合触媒(13)：「操作4-1」により複合粒子を調製		
製造例14	0.31			赤外線コーールドイメージ炉	900	2	触媒(14)	複合触媒(14)	
製造例15							40	触媒(15)	複合触媒(15)
製造例16		管状炉	900	2	60	触媒(16)	複合触媒(16)		
製造例17	100				触媒(17)	複合触媒(17)			
製造例18					触媒(18)	複合触媒(18)			
製造例19		—		ルチル型酸化チタン		複合触媒(19)			
製造例20				炭化チタン		複合触媒(20)			
製造例21				窒化チタン		複合触媒(21)			
製造例22				チタン窒化物		複合触媒(22)			

[表3]

カソード用インク				カソード		
触媒	触媒 [mg]	フイオンの5%水溶液が 含有するフイオンの量 [mg]	GrOB-K [mg]	純水 [ml]	インプロパノール [ml]	単位面積あたりの触媒量 [mg/cm ²]
カソード用インク(1)	複合触媒(1)	60.0	0.00	3.36	3.36	0.500 カソード(1)
カソード用インク(2)						
カソード用インク(3)						
カソード用インク(4)	複合触媒(4)	33.7	8.43	2.3	2.3	0.625 カソード(6-1) カソード(6-2)
カソード用インク(5)						
カソード用インク(6-1)						
カソード用インク(6-2)	複合触媒(7)	90.0	0.00	3.75	3.75	0.200 カソード(9) カソード(10) カソード(11)
カソード用インク(7)						
カソード用インク(8)						
カソード用インク(9)	複合触媒(10)	60.0	8.43	2.3	2.3	0.625 カソード(17) カソード(18) カソード(19) カソード(20) カソード(21) カソード(22)
カソード用インク(10)						
カソード用インク(11)						
カソード用インク(12)	複合触媒(12)	33.7	0.00	3.36	3.36	0.462 カソード(23) カソード(24) カソード(25)
カソード用インク(13)						
カソード用インク(14)						
カソード用インク(15)	複合触媒(15)	90.0	8.43	2.3	2.3	0.500 カソード(24) カソード(25)
カソード用インク(16)						
カソード用インク(17)						
カソード用インク(18)	複合触媒(18)	60.0	0.00	3.36	3.36	0.625 カソード(23) カソード(24) カソード(25)
カソード用インク(19)						
カソード用インク(20)						
カソード用インク(21)	複合触媒(21)	90.0	8.43	2.3	2.3	0.500 カソード(24) カソード(25)
カソード用インク(22)						
カソード用インク(23)						
カソード用インク(24)	複合触媒(24)	33.7	0.00	3.36	3.36	0.625 カソード(23) カソード(24) カソード(25)
カソード用インク(25)						
カソード用インク(26)						

[0214]

[表4]

	複合触媒、単セル等の番号	複合触媒の組成 (モル比)					D/G比	BET 比表面積 (m^2/g)	低湿度での燃料電池の運転		起動耐久性試験	
		Ti	Fe	C	N	O			電圧比 (低加湿／高加湿)	初期電圧 E (V)	電圧保持率 (%)	
実施例1	(1)	1	0.11	3.24	0.03	2.10	0.74	192	0.69	0.65	84.5	
実施例2	(2)	1	0.11	3.24	0.03	2.10	0.74	192	0.66	0.71	74.0	
実施例3	(3)	1	0.11	3.24	0.03	2.10	0.74	192	0.73	0.66	83.3	
比較例1	(9)	—	—	—	—	—	1.13	344	0.55	0.71	54.1	
比較例2	(10)	—	—	—	—	—	1.13	344	0.16	0.62	58.0	
比較例3	(11)	—	—	—	—	—	0.36	94.2	0.11	0.68	89.6	
比較例9	混合触媒(23)	1	—	2.49	—	2.00	1.13	—	0.00	0.63	—	
比較例10	(24)						0.63	178.4	0.48	0.63	62.7	

[0215]

[表5]

	複合触媒、単セル等の番号	複合触媒の組成 (モル比)					D/G比 (m^2/g)	BET 比表面積	低湿度での燃料電池の運転		起動耐久性試験	
		Ti	Fe	C	N	O			電圧比 (低加湿／高加湿)	初期電圧 E (V)	電圧保持率 (%)	
	(4)	1	0.09	2.58	0.16	1.43	0.88	237.3	0.70	0.501	65.3	
実施例4	(4)	1	0.09	2.58	0.16	1.43	0.88	237.3	0.70	0.501	65.3	
実施例5	(5)	1	0.11	3.30	0.02	1.92	0.82	175.8	0.71	0.58	68.4	
実施例6	(6-1)	1	0.09	2.57	0.16	1.56	0.81	186.2	0.68	0.527	71.6	
—	(6-2)	1	0.09	2.69	0.18	1.37	0.83	225.0	0.69	0.536	73.7	
実施例7	(7)	1	0.09	2.73	0.17	1.34	0.99	227.5	0.66	0.502	61.7	
実施例8	(8)	1	0.11	4.00	0.04	2.09	0.83	192.0	0.73	0.600	70.7	
実施例9	(12)	1	—	2.35	0.05	1.40	1.18	273.0	0.69	0.549	56.9	
実施例10	(13)	1	0.10	2.83	0.18	1.39	1.09	220.6	0.72	0.445	51.3	
実施例11	(14)	1	0.10	1.62	0.23	1.16	1.39	257.2	0.66	0.518	21.2	
実施例12	(15)	1	0.10	2.77	0.16	1.85	1.07	230.8	0.70	0.484	53.2	
実施例13	(16)	1	0.11	3.00	0.14	2.69	1.32	86.0	0.74	0.418	30.4	
実施例14	(17)	1	0.11	2.79	0.15	2.77	2.17	82.6	0.71	0.422	38.0	
比較例4	(18)	1	—	0.10	0.01	1.84	1.10	4.2	0.61	0.263	0.0	
比較例5	(19)	1	—	—	0.001	1.95	—	7.1	0.00	0.087	0.0	
比較例6	(20)	1	—	1.05	—	0.00	0.89	4.8	—	0.000	—	
比較例7	(21)	1	—	0.02	1.10	0.03	—	2.1	—	0.000	—	
比較例8	(22)	1	—	0.52	0.54	0.04	—	1.4	—	0.000	—	
比較例11	(25)	1	—	0.12	0.15	1.25	0.89	21.9	0.63	0.318	0.0	

符号の説明

[0216] 1 : 反応器

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

請求の範囲

- [請求項1] カソードと、アノードと、両電極間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体を備えた燃料電池の運転方法であって、
前記カソードは、複合粒子を含む酸素還元触媒を含有する層を備え、
前記複合粒子は、金属元素M 1 の化合物の一次粒子が炭素からなる構造体中に分散している粒子であり、かつ、前記複合粒子は、チタン、ニオブ、ジルコニウム、タンタルおよびスズからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素M 1、ならびに炭素、窒素および酸素の各原子を、全金属元素M 1 の1モルに対し、炭素を0.5モル以上7モル以下、窒素を0モルより大きく1モル以下、酸素を1モル以上3モル以下の割合で含有し、
前記カソードに、酸素ガスを含み、前記膜電極接合体の温度での相対湿度が60%以下である酸化剤ガスを供給し、
前記アノードに燃料ガスを供給する燃料電池の運転方法。
- [請求項2] 前記金属元素M 1 がチタンである請求項1に記載の燃料電池の運転方法。
- [請求項3] 前記複合粒子をラマン分光測定して得られるスペクトルにおけるDバンドのピーク強度の、Gバンドのピーク強度に対する強度比（D/G比）が0.4～1.0である請求項1または2に記載の燃料電池の運転方法。
- [請求項4] 前記複合粒子が、鉄、ニッケル、クロム、コバルトおよびマンガンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素M 2を、1モルの金属元素M 1 に対し0.3モル以下の割合で含有する請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。
- [請求項5] 前記金属元素M 1 がチタンであり、前記複合粒子をCu-K α 線を用いてX線回折測定して得られる回折パターンにおいて、 $2\theta = 26 \sim 28^\circ$ の領域A、 $2\theta = 35 \sim 37^\circ$ の領域B、 $2\theta = 40 \sim 42$

° の領域Cおよび $2\theta = 53 \sim 55^\circ$ の領域Dのそれぞれにピークが存在し、かつ回折パターンに現れる全てのピークの中で最大の強度を持つピークが領域Aに存在する請求項1～4のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。

[請求項6] 前記金属元素M1がチタンであり、X線吸収端近傍構造(XANES)解析から求めた前記複合粒子中のチタンの価数が3より大きく4未満である請求項1～5のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。

[請求項7] 前記酸素還元触媒が貴金属元素またはその合金からなる粒子を有する請求項1～6のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。

[請求項8] 前記貴金属元素が、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウムおよびルテニウムから選ばれる少なくとも1種の貴金属である請求項7に記載の燃料電池の運転方法。

[請求項9] 前記貴金属元素の合金が、貴金属元素と、鉄、ニッケル、クロム、コバルト、チタン、銅、バナジウムおよびマンガンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素とからなる合金である請求項7または8に記載の燃料電池の運転方法。

[請求項10] 前記アノードが酸素還元触媒を含有する層を備え、前記酸素還元触媒が前記複合触媒および貴金属元素またはその合金からなる粒子を含む請求項1～9のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。

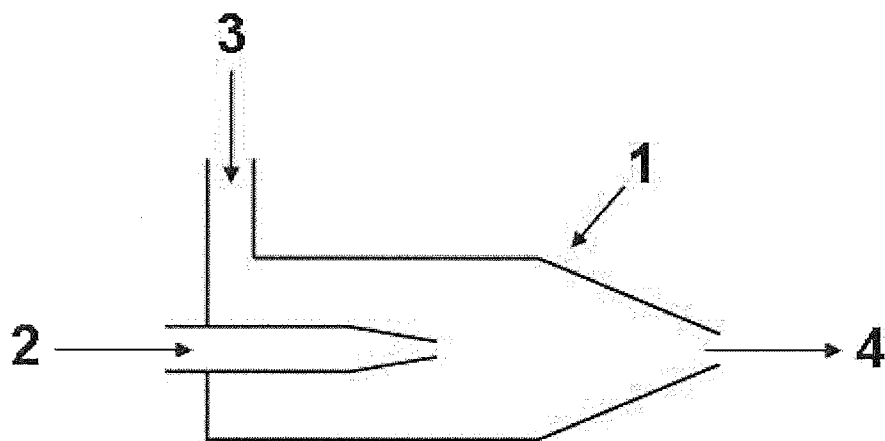
[請求項11] 前記アノードに、前記燃料ガスとして、前記膜電極接合体の温度での相対湿度が60%以下であるガスを供給する請求項1～10のいずれかに燃料電池の運転方法。

[請求項12] カソードと、アノードと、両電極間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体を備えた燃料電池、前記カソードに酸素ガスを含み、前記膜電極接合体の温度での相対湿度が60%以下である酸化剤ガスを供給する手段、および前記アノードに燃料ガスを供給する手段を備え、

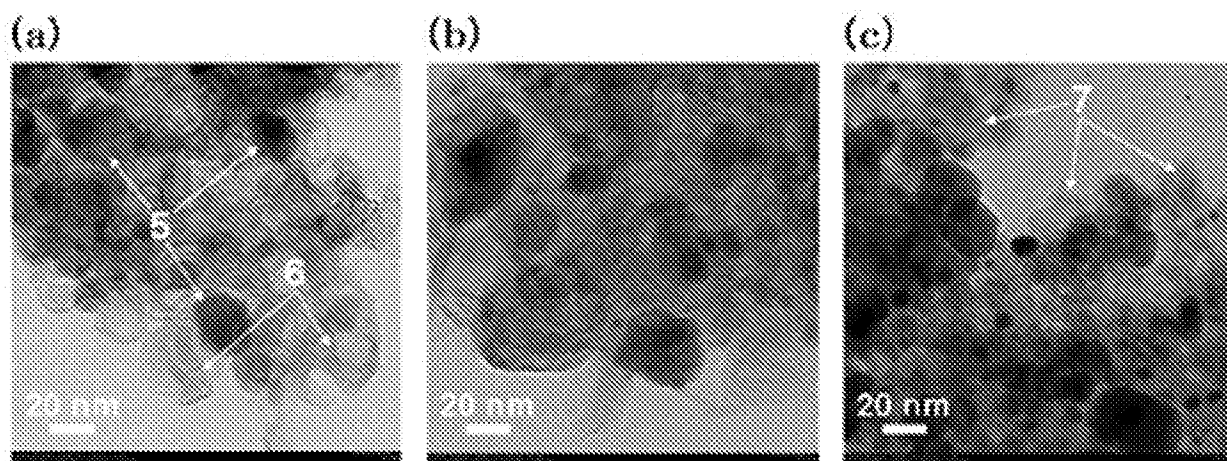
前記カソードが、金属元素M1の化合物の一次粒子が炭素からなる

構造体中に分散してなる複合粒子を含み、かつ、前記複合粒子は、チタン、ニオブ、ジルコニウム、タンタルおよびスズからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素M1、ならびに炭素、窒素および酸素の各原子を、1モルの金属元素M1に対し、炭素を0.5モル以上7モル以下、窒素を0モルより大きく1モル以下、酸素を1モル以上3モル以下の割合で含有する層を備えたカソードである発電装置。

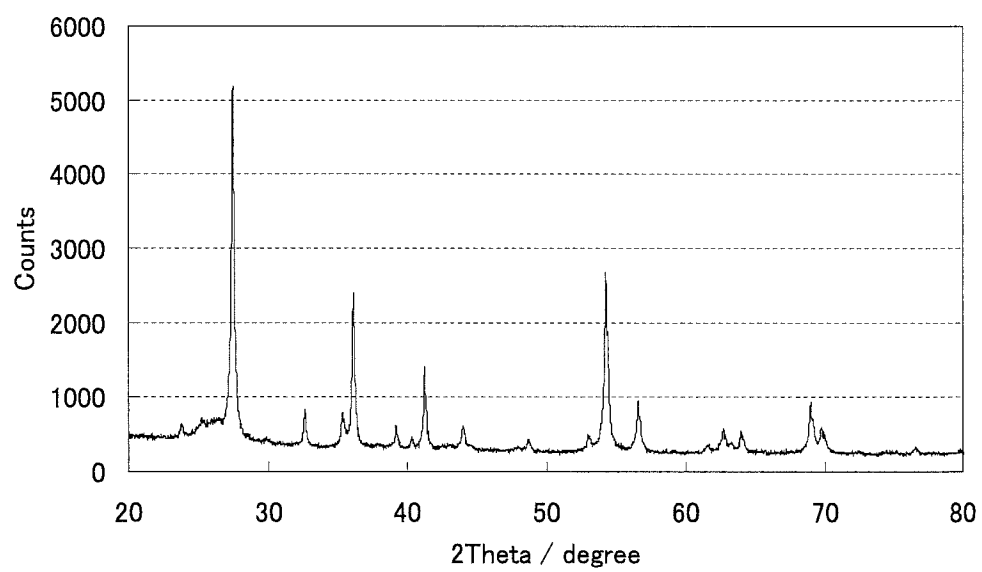
[図1]



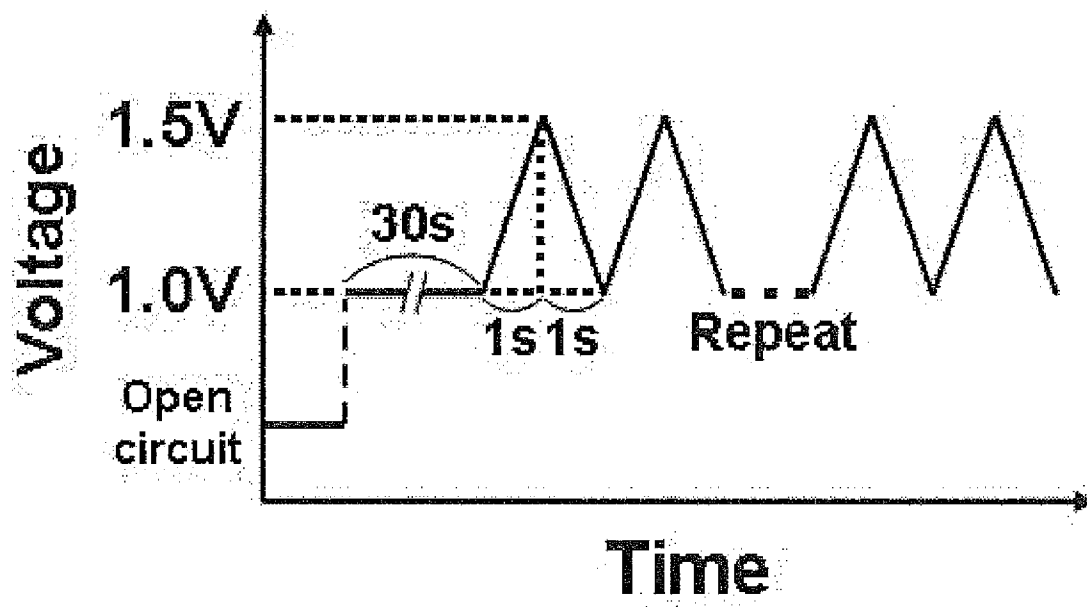
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/060019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/90(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/04(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n

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)

H01M4/90, H01M4/92, H01M8/02, H01M8/04, 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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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.
P, A	WO 2012/098712 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 26 July 2012 (26.07.2012), claims 12 to 15, 20, 22 to 26; paragraphs [0142] to [0153], [0255] to [0265] (Family: none)	1-12
A	WO 2011/099493 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 18 August 2011 (18.08.2011), claims 1, 2, 7, 8, 13, 14; paragraphs [0154] to [0165], [0241] to [0254] & US 2012/0315568 A1 claims 1, 2, 7, 8, 13, 14; paragraphs [0269] to [0280], [0357] to [0370]	1-12



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

01 July, 2013 (01.07.13)

Date of mailing of the international search report

16 July, 2013 (16.07.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/060019

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/104500 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 27 August 2009 (27.08.2009), claims 1 to 6; paragraphs [0137] to [0149] & US 2010/0331172 A1 claims 1 to 6; paragraphs [0162] to [0172]	1-12
A	JP 2008-181696 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 August 2008 (07.08.2008), claims 6, 9; paragraphs [0028] to [0035] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/90(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/04(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n			
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（I P C）） Int.Cl. H01M4/90, H01M4/92, H01M8/02, H01M8/04, 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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6年 1 9 7 1－2 0 1 3年 1 9 9 6－2 0 1 3年 1 9 9 4－2 0 1 3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
P, A	WO 2012/098712 A1（昭和電工株式会社）2012.07.26, 請求項 12～15, 20, 22～26, [0142]～[0153], [0255]～[0265] （ファミリーなし）		1-12
A	WO 2011/099493 A1（昭和電工株式会社）2011.08.18, 請求項 1, 2, 7, 8, 13, 14, [0154]～[0165], [0241]～[0254] & US 2012/0315568 A1, Claims 1, 2, 7, 8, 13, 14, [0269] to [0280], [0357] to [0370]		1-12
☒ 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 0 1 . 0 7 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 1 6 . 0 7 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0－8 9 1 5 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） 守安 太郎 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 9 3 4 7

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
A	WO 2009/104500 A1 (昭和電工株式会社) 2009.08.27, 請求項 1～6, [0137]～[0149] & US 2010/0331172 A1, Claims 1 to 6, [0162] to [0172]	1-12
A	JP 2008-181696 A (旭硝子株式会社) 2008.08.07, 請求項 6, 9, [0028]～[0035] (ファミリーなし)	1-12