

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5855023号
(P5855023)

(45) 発行日 平成28年2月9日(2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日(2015.12.18)

(51) Int. Cl.		F I	
BO1J 27/24	(2006.01)	BO1J 27/24	M
BO1J 37/04	(2006.01)	BO1J 37/04	1O2
BO1J 37/08	(2006.01)	BO1J 37/08	
BO1J 35/10	(2006.01)	BO1J 35/10	3O1J
BO1J 37/02	(2006.01)	BO1J 37/02	1O1C

請求項の数 19 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-553549 (P2012-553549)	(73) 特許権者	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(86) (22) 出願日	平成23年7月19日(2011.7.19)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/066375	(72) 発明者	堀北 雅揮 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
(87) 国際公開番号	W02012/098712	(72) 発明者	李 建燦 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
(87) 国際公開日	平成24年7月26日(2012.7.26)	(72) 発明者	門田 隆二 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
審査請求日	平成26年4月24日(2014.4.24)		
(31) 優先権主張番号	特願2011-9736 (P2011-9736)		
(32) 優先日	平成23年1月20日(2011.1.20)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2011-9737 (P2011-9737)		
(32) 優先日	平成23年1月20日(2011.1.20)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒担体の製造方法、複合触媒の製造方法、複合触媒、およびこれを用いた燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 遷移金属化合物(1)と、窒素含有有機化合物(2)と溶媒とを混合して触媒担体前駆体溶液を得る工程、

(b) 前記触媒担体前駆体溶液から溶媒を除去する工程、および

(c) 前記工程(b)で得られた固形分残渣を500~1100の温度で熱処理して触媒担体を得る工程

を含み、

前記遷移金属化合物(1)の一部または全部が、遷移金属元素として周期表第4族または第5族の遷移金属元素M1を含む化合物であり、

前記遷移金属化合物(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

ことを特徴とする触媒担体の製造方法。

【請求項2】

前記遷移金属元素M1がチタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の触媒担体の製造方法。

【請求項3】

前記遷移金属化合物(1)が、

鉄、ニッケル、クロム、コバルト、バナジウムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素M2を含む第2の遷移金属化合物を、さらに含むことを特徴とする請

求項 1 または 2 に記載の触媒担体の製造方法。

【請求項 4】

前記遷移金属化合物(1)が、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属有機酸塩、金属酸ハロゲン化物、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、金属ハロゲン酸塩および金属次亜ハロゲン酸塩、金属錯体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

【請求項 5】

前記工程(a)において、ジケトン構造を有する化合物からなる沈殿抑制剤をさらに混合することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

【請求項 6】

前記工程(a)において、前記遷移金属化合物(1)の溶液と前記沈殿抑制剤とを混合し、次いで前記窒素含有有機化合物(2)を混合することを特徴とする請求項 5 に記載の触媒担体の製造方法。

【請求項 7】

前記窒素含有有機化合物(2)が、アミノ基、ニトリル基、イミド基、イミン基、ニトロ基、アミド基、アジド基、アジリジン基、アゾ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、オキシム基、ジアゾ基、ニトロソ基、ピロール環、ポルフィリン環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、およびピラジン環から選ばれる1種類以上を分子中に有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

【請求項 8】

前記窒素含有有機化合物(2)が、さらに水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、酸ハライド基、スルホ基、リン酸基、ケトン基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる1種類以上を分子中に有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

【請求項 9】

(a) 遷移金属化合物(1)と、窒素含有有機化合物(2)と溶媒とを混合して熱処理物前駆体溶液を得る工程、

(b) 前記熱処理物前駆体溶液から溶媒を除去する工程、

(c) 前記工程(b)で得られた固形分残渣を500 ~ 1100 の温度で熱処理して熱処理物を得る工程、および

(d) 前記熱処理物と、当該熱処理物に担持されている触媒金属とを含む複合触媒を得る工程
を含み、

前記遷移金属化合物(1)の一部または全部が、遷移金属元素として周期表第4族または第5族の遷移金属元素M1を含む化合物であり、

前記遷移金属化合物(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

ことを特徴とする複合触媒の製造方法。

【請求項 10】

前記遷移金属元素M1がチタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記遷移金属化合物(1)が、

鉄、ニッケル、クロム、コバルト、バナジウムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素M2を含む第2の遷移金属化合物を、さらに含むことを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】

前記遷移金属化合物(1)が、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属有機酸塩、金属酸ハロゲン化物、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、金属ハロゲン酸塩および金属次亜ハロゲン酸塩、金属錯体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特

10

20

30

40

50

徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】

前記工程 (a) において、ジケトン構造を有する化合物からなる沈殿抑制剤をさらに混合することを特徴とする請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 14】

前記工程 (a) において、前記遷移金属化合物 (1) の溶液と前記沈殿抑制剤とを混合し、次いで前記窒素含有有機化合物 (2) を混合することを特徴とする請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 15】

前記窒素含有有機化合物 (2) が、アミノ基、ニトリル基、イミド基、イミン基、ニトロ基、アミド基、アジド基、アジリジン基、アゾ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、オキシム基、ジアゾ基、ニトロソ基、ピロール環、ポルフィリン環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、およびピラジン環から選ばれる 1 種類以上を分子中に有することを特徴とする請求項 9 ~ 14 のいずれかに記載の製造方法。

10

【請求項 16】

前記窒素含有有機化合物 (2) が、さらに水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、酸ハライド基、スルホ基、リン酸基、ケトン基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる 1 種類以上を分子中に有することを特徴とする請求項 9 ~ 15 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 17】

前記触媒金属が白金、金、銀、銅、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスmium およびレニウム、並びにこれらの 2 種以上からなる合金からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 9 ~ 16 のいずれかに記載の製造方法。

20

【請求項 18】

前記複合触媒の総重量に対して、前記触媒金属の占める割合が 0.01 ~ 50 重量%であることを特徴とする請求項 9 ~ 17 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 19】

前記 (d) 工程が、以下の (1) ~ (3) のいずれかの方法により行われることを特徴とする請求項 9 ~ 18 のいずれかに記載の製造方法：

(1) 触媒金属前駆体溶液中に前記熱処理物を分散させ、蒸発乾固する段階と、その後

30

に熱処理を加える段階とを含む方法；
(2) 触媒金属前駆体コロイド溶液中に前記熱処理物を分散させ、触媒金属前駆体コロイドを該熱処理物に吸着させることにより、触媒金属を熱処理物に担持させる段階を含む方法；

(3) 熱処理物前駆体の原料となる金属化合物を 1 種あるいはそれ以上含む溶液と触媒前駆体コロイド溶液との混合溶液の pH を調整することにより熱処理物の前駆体を得ると同時に触媒前駆体コロイドを吸着させる段階と、それを熱処理する段階とを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒担体の製造方法、これにより得られる触媒担体、燃料電池用電極触媒として用いられる複合触媒の製造方法、複合触媒、およびこれらを用いた燃料電池に関する。

40

【背景技術】

【0002】

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、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 程度) から 120 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には、使用される燃料の種類によって、水素を燃料とする水素 - 酸素型と、

50

メタノールを燃料とする直接メタノール型とに分類される。水素 酸素型燃料電池としては、車両用駆動源や定置型電源の分野での用途が検討されており、直接メタノール型燃料電池としては、携帯用途、移動用電源、分散電源等の用途への応用が期待されている。これらの用途に適用されるためには、高性能とともに長期間に渡る耐久性が求められている。

【0003】

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

10

【0004】

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（酸素極）表面やアノード（燃料極）表面には、触媒を含む層（以下「燃料電池触媒層」とも記す。）が設けられていた。この触媒としては、一般的に貴金属が用いられており、貴金属の中でも高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。また、この触媒金属を担持する担体としては、従来カーボンが使用されていた。このような白金などの貴金属は触媒として大量に使用されるため、燃料電池のコストを大幅に増加させるため、燃料電池開発の課題となっていた。また、埋蔵量が限られていることなどから、貴金属の使用量を低減する検討が進められている。

【0005】

特許文献1には、貴金属使用量の低減についての検討として、白金の微粒子化および高分散化による有効表面積、質量活性を大きくすることやその他の金属との合金化などが行われている。しかしながら、燃料電池作動条件下において、白金が溶解することに伴う劣化が起こるため、十分な性能を維持するために、白金使用量の低減には限界があると考えられる。

20

【0006】

一方、特許文献2、3には、コストの課題を解決するために、白金に代わる触媒としてタンタル、ニオブなどの遷移金属の炭室酸化物についての検討がなされている。これら遷移金属は、白金に比べると、地球上での存在比率が高く、価格も安いことから燃料電池の電極触媒として期待されている。しかしながら、白金に比べると、電極触媒としての性能が低いという課題があった。

30

【0007】

特許文献4には、遷移金属の炭室酸化物の性能を補助する目的で、遷移金属の炭室酸化物を担体として白金を複合化させる方法が提案されている。この方法によれば、ニオブなどの遷移金属の炭化物、窒化物、酸化物を混合し、高温で焼結することにより、ニオブの炭室酸化物を製造し、これを担体として白金を複合化する手法をとっている。従来の白金低減方法や遷移金属の炭室酸化物と比べると高い性能を有している。しかしながら、従来の白金低減方法や遷移金属の炭室酸化物と比べると高い性能を有しているが、実際に使用できる性能のレベルには達していない。

【0008】

また、直接メタノール型燃料電池には、液体燃料であるメタノールのクロスオーバーにより、燃料利用率の低下とともにカソードにおける電位が低下し、燃料電池のエネルギー変換効率が著しく低下するという問題がある。メタノールクロスオーバーとは、メタノールが高分子電解質膜を透過してアノードからカソードに移動する現象のことであり、カソードに達したメタノールは、カソード触媒表面で直接酸化されるため、カソードにおける電位が低下するという問題が生じる。

40

【0009】

一般的に、直接メタノール型燃料電池のカソード触媒としては、白金触媒が使用されている。白金触媒は、高活性であるとともに安定性が高い。しかしながら、白金触媒は、酸素の還元反応に対して高い触媒活性を示すだけでなく、上述のメタノールの酸化反応に対

50

しても高い触媒活性を示すため、クロスオーバーによりカソードに達した液体燃料の酸化反応も促進させる。結果として、カソードにおける酸素還元電位は、液体燃料の酸化電位と混合電位を形成するため、著しく低下する。

【0010】

また、直接メタノール型燃料電池は、アノードにおける反応を促進するため、また燃料のクロスオーバーによるカソードにおける電位低下を抑制するために、水素を用いる燃料電池に比べて、白金触媒が多量に使用されている。しかしながら、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や白金使用量の大幅な低減が強く求められている。

【0011】

直接メタノール型燃料電池における液体燃料のクロスオーバーを抑制するために、液体燃料の透過が少ない電解質膜もしくは液体燃料のクロスオーバーが起こらない電解質膜が開発されている（例えば、特許文献5～7参照）。

【0012】

しかしながら、特許文献5～7に記載の電解質膜では、高いイオン伝導度と安定性を保持しながら、液体燃料のクロスオーバーを大幅に減らすことは極めて困難である。また、ある程度の液体燃料の透過を抑制した電解質膜を用いても、電解質膜内において、水の透過とともに液体燃料の透過も少なからず起こるため、カソードにおける電位低下は避けられない。

【0013】

メタノールクロスオーバーによりカソードに達したメタノール燃料を酸化せず、酸素還元だけを選択的に行う触媒も報告されている。

【0014】

特許文献8と9には、メタノール酸化特性が低く、かつ酸素還元活性が高いPdやPd合金として、Ru, Rh, Os, Ir, Pt, Au, Agなどの貴金属合金（特許文献8）とCo, Cr, Ni, Mo, Wなどの遷移金属との合金触媒（特許文献9）が報告されている。しかしながら、特許文献8に記載の触媒金属はカーボン担体に担持させているが、カーボン担体と前記Pd触媒金属との相乗効果による高性能化が期待できない。また、カーボン担体はカソード雰囲気下で腐食されやすく、担持されているPd触媒金属の溶出や脱離を加速化する恐れもある。特許文献9に記載のPd触媒金属は、担体を使わずにスパッタ法で触媒金属を製作するため、担体を用いることによる触媒金属の高比表面積化の期待が難しい。特に前記特許文献8及び9に記載されているPd触媒金属は、メタノールを含む酸性水溶液電解質中での酸素還元活性を検討したことで、実の燃料電池中でメタノールクロスオーバーによるカソード性能向上の効果の確認が難しく、膜電極接合体(MEA)を作製による、電池評価を行う必要がある。

【0015】

一方、特許文献10に記載されているPd合金(PdSn, PdAu, PdCo, PdWO₃)はアルカリ電解質を用いた直接メタノール型燃料電池に限定されており、酸性固体電解質を用いる直接メタノール型燃料電池におけるメタノールクロスオーバー抑制効果は確認されてない。また、担体を使わず、微粒子化したPd合金を用いる評価が実施されている。しかしながら、実の燃料電池への応用のために、これらのPd合金触媒金属の高比表面積化や触媒の高利用率化が得られる担体上に担持させ、膜電極接合体(MEA)を作製による電池評価を行う必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】特開平8-141400号公報

【特許文献2】特開2008-108594号公報

【特許文献3】国際公開2009/091043号パンフレット

【特許文献4】国際公開2009/104500号パンフレット

10

20

30

40

50

【特許文献5】特開平11-144745号公報

【特許文献6】特開2002-184427号公報

【特許文献7】特開2003-257453号公報

【特許文献8】特開2001-256982号公報

【特許文献9】特許第4679815号

【特許文献10】特開2008-135380号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

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、担持する触媒金属の活性を高めることを通じて、電極触媒における触媒金属使用量を、高い性能を保ちながら削減することができ、これにより電極触媒の低コスト化を実現することができる触媒担体の製造方法を提供すること、および、低い触媒金属含量でも高い性能を発揮できる低コストな燃料電池用電極触媒の製造方法を提供することを目的としている。

10

【0018】

また、直接メタノール型燃料電池において、メタノールクロスオーバーの影響を受けず、高い酸素還元性能を有する直接メタノール型燃料電池用電極触媒の製造方法を提供することをも目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0019】

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、遷移金属化合物と窒素含有有機化合物から触媒担体を製造する際に特定の製造方法を用いて行うことにより、得られる触媒担体に触媒金属を担持したときに高い触媒能を発揮すること、および、遷移金属化合物と窒素含有有機化合物から製造された熱処理物として得られる触媒担体と、触媒金属とを含む複合触媒が、高い触媒能を実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0020】

すなわち、本発明は、例えば、以下の[1]～[29]に関する。

【0021】

[1]

(a) 遷移金属化合物(1)と、窒素含有有機化合物(2)と溶媒とを混合して触媒担体前駆体溶液を得る工程、

30

(b) 前記触媒担体前駆体溶液から溶媒を除去する工程、および

(c) 前記工程(b)で得られた固形分残渣を500～1100の温度で熱処理して触媒担体を得る工程

を含み、

前記遷移金属化合物(1)の一部または全部が、遷移金属元素として周期表第4族または第5族の遷移金属元素M1を含む化合物であり、

前記遷移金属化合物(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

40

ことを特徴とする触媒担体の製造方法。

【0022】

[2]

前記遷移金属元素M1がチタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記[1]に記載の触媒担体の製造方法

。

【0023】

[3]

前記遷移金属化合物(1)が、

鉄、ニッケル、クロム、コバルト、バナジウムおよびマンガンから選ばれる少なくとも

50

1種の遷移金属元素M₂を含む第2の遷移金属化合物を、さらに含むことを特徴とする前記[1]または[2]に記載の触媒担体の製造方法。

【0024】

[4]

前記遷移金属化合物(1)が、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属有機酸塩、金属酸ハロゲン化物、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、金属ハロゲン酸塩および金属次亜ハロゲン酸塩、金属錯体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記[1]～[3]のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

【0025】

[5]

前記工程(a)において、ジケトン構造を有する化合物からなる沈殿抑制剤をさらに混合することを特徴とする前記[1]～[4]のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

【0026】

[6]

前記工程(a)において、前記遷移金属化合物(1)の溶液と前記沈殿抑制剤とを混合し、次いで前記窒素含有有機化合物(2)を混合することを特徴とする前記[1]～[5]のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

【0027】

[7]

前記窒素含有有機化合物(2)が、アミノ基、ニトリル基、イミド基、イミン基、ニトロ基、アミド基、アジド基、アジリジン基、アゾ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、オキシム基、ジアゾ基、ニトロソ基などの官能基、ならびにピロール環、ポルフィリン環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、およびピラジン環から選ばれる1種類以上を分子中に有することを特徴とする前記[1]～[6]のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

【0028】

[8]

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

【0029】

[9]

前記[1]～[8]のいずれかに記載の製造方法で得られた触媒担体であって、該触媒担体を構成する遷移金属元素、炭素、窒素および酸素の原子数の比(遷移金属元素:炭素:窒素:酸素)が $1 : x : y : z$ (ただし、 $0 < x < 7$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 3$ である。)であることを特徴とする触媒担体。

【0030】

[10]

前記[3]に記載の製造方法で得られた触媒担体であって、該触媒担体を構成する遷移金属元素M₁、遷移金属元素M₂、炭素、窒素および酸素の原子数の比(遷移金属元素M₁:遷移金属元素M₂:炭素:窒素:酸素)が $(1 - a) : a : x : y : z$ (ただし、 $0 < a < 0.5$ 、 $0 < x < 7$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 3$ である。)であることを特徴とする触媒担体。

【0031】

[11]

BET法で算出される比表面積が $30 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする前記[9]または[10]に記載の触媒担体。

【0032】

[12]

10

20

30

40

50

(a) 遷移金属化合物 (1) と、窒素含有有機化合物 (2) と溶媒とを混合して熱処理物前駆体溶液を得る工程、

(b) 前記熱処理物前駆体溶液から溶媒を除去する工程、

(c) 前記工程 (b) で得られた固形分残渣を 5 0 0 ~ 1 1 0 0 の温度で熱処理して熱処理物を得る工程、および

(d) 前記熱処理物と触媒金属とを含む複合触媒を得る工程を含み、

前記遷移金属化合物 (1) の一部または全部が、遷移金属元素として周期表第 4 族または第 5 族の遷移金属元素 M 1 を含む化合物であり、

前記遷移金属化合物 (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ことを特徴とする複合触媒の製造方法。 10

【 0 0 3 3 】

[1 3]

前記遷移金属元素 M 1 がチタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする前記 [1 2] に記載の製造方法。

【 0 0 3 4 】

[1 4]

前記遷移金属化合物 (1) が、鉄、ニッケル、クロム、コバルト、バナジウムおよびマンガンから選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素 M 2 を含む第 2 の遷移金属化合物を、さらに含むことを特徴とする前記 [1 2] または [1 3] に記載の製造方法。 20

【 0 0 3 5 】

[1 5]

前記遷移金属化合物 (1) が、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属有機酸塩、金属酸ハロゲン化物、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、金属ハロゲン酸塩および金属次亜ハロゲン酸塩、金属錯体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする前記 [1 2] ~ [1 4] のいずれかに記載の製造方法。

【 0 0 3 6 】

[1 6]

前記工程 (a) において、ジケトン構造を有する化合物からなる沈殿抑制剤をさらに混合することを特徴とする前記 [1 2] ~ [1 5] のいずれかに記載の製造方法。 30

【 0 0 3 7 】

[1 7]

前記工程 (a) において、前記遷移金属化合物 (1) の溶液と前記沈殿抑制剤とを混合し、次いで前記窒素含有有機化合物 (2) を混合することを特徴とする前記 [1 2] ~ [1 6] のいずれかに記載の製造方法。

【 0 0 3 8 】

[1 8]

前記窒素含有有機化合物 (2) が、アミノ基、ニトリル基、イミド基、イミン基、ニトロ基、アミド基、アジド基、アジリジン基、アゾ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、オキシム基、ジアゾ基、ニトロソ基などの官能基、ならびにピロール環、ポルフィリン環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、およびピラジン環から選ばれる 1 種類以上を分子中に有することを特徴とする前記 [1 2] ~ [1 7] のいずれかに記載の製造方法。 40

【 0 0 3 9 】

[1 9]

前記窒素含有有機化合物 (2) が、さらに水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、酸ハライド基、スルホ基、リン酸基、ケトン基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる 1 種類以上を分子中に有することを特徴とする前記 [1 2] ~ [1 8] のいずれかに記 50

載の製造方法。

【 0 0 4 0 】

[2 0]

前記触媒金属が白金、金、銀、銅、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウムおよびレニウム、並びにこれらの2種以上からなる合金からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする前記 [1 2] ~ [1 9] のいずれかに記載の製造方法。

【 0 0 4 1 】

[2 1]

前記複合触媒の総重量に対して、前記触媒金属の占める割合が0.01~50重量%であることを特徴とする前記 [1 2] ~ [2 0] のいずれかに記載の製造方法。

10

【 0 0 4 2 】

[2 2]

前記 (d) 工程が、以下の (1) ~ (3) のいずれかの方法により行われることを特徴とする前記 [1 2] ~ [2 1] のいずれかに記載の製造方法：

(1) 触媒金属前駆体溶液中に前記熱処理物を分散させ、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) 触媒金属前駆体コロイド溶液中に前記熱処理物を分散させ、触媒金属前駆体コロイドを該熱処理物に吸着させることにより、触媒金属を熱処理物に担持させる段階を含む方法；

20

(3) 熱処理物前駆体の原料となる金属化合物を1種あるいはそれ以上含む溶液と触媒前駆体コロイド溶液との混合溶液のpHを調整することにより熱処理物の前駆体を得ると同時に触媒前駆体コロイドを吸着させる段階と、それを熱処理する段階とを含む方法。

【 0 0 4 3 】

[2 3]

前記 [1 2] ~ [2 2] のいずれかに記載の製造方法によって得られることを特徴とする複合触媒。

【 0 0 4 4 】

[2 4]

前記熱処理物を構成する遷移金属元素、炭素、窒素および酸素の原子数の比 (遷移金属元素 : 炭素 : 窒素 : 酸素) が $1 : x : y : z$ (ただし、 $0 < x < 7$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 3$ である。) であることを特徴とする前記 [2 3] に記載の複合触媒。

30

【 0 0 4 5 】

[2 5]

前記 [1 4] に記載の製造方法で得られた複合触媒であって、前記熱処理物を構成する遷移金属元素M1、遷移金属元素M2、炭素、窒素および酸素の原子数の比 (遷移金属元素M1 : 遷移金属元素M2 : 炭素 : 窒素 : 酸素) が $(1 - a) : a : x : y : z$ (ただし、 $0 < a < 0.5$ 、 $0 < x < 7$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 3$ である。) であることを特徴とする複合触媒。

【 0 0 4 6 】

[2 6]

前記 [2 3] ~ [2 5] のいずれかに記載の複合触媒を含むことを特徴とする燃料電池用触媒層。

40

【 0 0 4 7 】

[2 7]

カソードと、アノードと、該カソードおよび該アノードの間に配置された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 [2 6] に記載の燃料電池用触媒層と多孔質支持層とを有する電極であり、

前記燃料電池用触媒層が電子伝導性物質をさらに含む

50

ことを特徴とする膜電極接合体。

【0048】

[28]

前記[27]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。

【0049】

[29]

直接メタノール型燃料電池である前記[28]に記載の燃料電池。

【発明の効果】

【0050】

本発明による触媒担体の製造方法によれば、担持する触媒金属の活性を高める触媒担体を得ることができるので、得られる触媒担体に触媒金属を担持することで高い活性を有する電極触媒を得ることができるとともに、担持する触媒金属の使用量を削減することができ、これにより電極触媒の低コスト化を図ることが可能となる。

10

【0051】

また、本発明の製造方法により得られる複合触媒は、触媒金属を非常に少量しか含まないにもかかわらず、高い活性を有した燃料電池用電極触媒となる。

【0052】

さらに、直接メタノール型燃料電池のメタノールクロスオーバーによるカソード性能低下を抑制するために、触媒金属として、パラジウム及びパラジウム合金と複合することで高活性を有する電極触媒となる。

20

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】実施例1で得られた担体(1)の粉末X線回折スペクトルを示す。

【図2】実施例3で得られた担体(2)の粉末X線回折スペクトルを示す。

【図3】比較例3で得られた担体(3)の粉末X線回折スペクトルを示す。

【図4】実施例1の燃料電池用電極(1)における酸素還元能を評価したグラフである。

【図5】実施例2の燃料電池用電極(2)における酸素還元能を評価したグラフである。

【図6】実施例3の燃料電池用電極(3)における酸素還元能を評価したグラフである。

【図7】実施例4の燃料電池用電極(4)における酸素還元能を評価したグラフである。

【図8】実施例5の燃料電池用電極(5)における酸素還元能を評価したグラフである。

【図9】実施例6の燃料電池用電極(6)における酸素還元能を評価したグラフである。

【図10】実施例7の燃料電池用電極(7)における酸素還元能を評価したグラフである。

30

【図11】実施例8の燃料電池用電極(8)における酸素還元能を評価したグラフである。

【図12】実施例9の燃料電池用電極(9)における酸素還元能を評価したグラフである。

【図13】実施例10の燃料電池用電極(10)における酸素還元能を評価したグラフである。

【図14】比較例1の燃料電池用電極(11)における酸素還元能を評価したグラフである。

40

【図15】比較例2の燃料電池用電極(12)における酸素還元能を評価したグラフである。

【図16】比較例3の燃料電池用電極(13)における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】

【0054】

[触媒担体および複合触媒の製造方法]

本発明の触媒担体の製造方法は、

(a) 遷移金属化合物(1)と、窒素含有有機化合物(2)と溶媒とを混合して触媒担

50

体前駆体溶液を得る工程、

(b) 前記触媒担体前駆体溶液から溶媒を除去する工程、および

(c) 前記工程(b)で得られた固形分残渣を500～1100の温度で熱処理して触媒担体を得る工程

を含み、

前記遷移金属化合物(1)の一部または全部が、遷移金属元素として周期表第4族または第5族の遷移金属元素M1を含む化合物であり、

前記遷移金属化合物(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

ことを特徴としている。

10

【0055】

また、本発明の複合触媒の製造方法は、

(a) 遷移金属化合物(1)と、窒素含有有機化合物(2)と溶媒とを混合して熱処理物前駆体溶液を得る工程、

(b) 前記熱処理物前駆体溶液から溶媒を除去する工程、

(c) 前記工程(b)で得られた固形分残渣を500～1100の温度で熱処理して熱処理物を得る工程、および

(d) 前記熱処理物と触媒金属とを含む複合触媒を得る工程を含み、

前記遷移金属化合物(1)の一部または全部が、遷移金属元素として周期表第4族または第5族の遷移金属元素M1を含む化合物であり、

20

前記遷移金属化合物(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

ことを特徴としている。

【0056】

ここで、上記複合触媒の製造方法によって得られる複合触媒は、燃料電池用電極触媒として好適に用いられるものであり、上記複合触媒の製造方法を行う過程で得られる熱処理物は、触媒担体として機能しうるものである。その観点から、上記複合触媒の製造方法は、上記触媒担体の製造方法との関係において、燃料電池用電極触媒の製造方法として見ることもできる。

30

【0057】

すなわち、本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法は、

上記触媒担体の製造方法により触媒担体を製造する工程、および

(d) 前記触媒担体に触媒金属を担持して、担持触媒を得る工程を含む

ことを特徴としている。

【0058】

なお本明細書において、特段の事情がない限り、原子およびイオンを、厳密に区別することなく「原子」と記載する。

【0059】

40

(工程(a))

工程(a)では、少なくとも遷移金属化合物(1)と、窒素含有有機化合物(2)と、溶媒とを混合して熱処理物前駆体溶液を得る。この熱処理物前駆体溶液は、本発明の触媒担体の製造方法において触媒担体前駆体溶液として位置づけられる。

【0060】

ここで、工程(a)において、フッ素を含む化合物をさらに混合しても良い。

【0061】

混合の手順としては、例えば、

手順(i)：1つの容器に溶媒を準備し、そこへ前記遷移金属化合物(1)および前記窒素含有有機化合物(2)を添加し、溶解させて、これらを混合する手順や、

50

手順(ii)：前記遷移金属化合物(1)の溶液および前記窒素含有有機化合物(2)の溶液を準備し、これらを混合する手順が挙げられる。

【0062】

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

【0063】

前記遷移金属化合物(1)として後述する第1の遷移金属化合物および第2の遷移金属化合物を用いる場合の、前記手順(ii)における好ましい手順として、手順(ii')：前記第1の遷移金属化合物の溶液、ならびに前記第2の遷移金属化合物および前記窒素含有有機化合物(2)の溶液を準備し、これらを混合する手順が挙げられる。

【0064】

混合操作は、溶媒への各成分の溶解速度を高めるために、攪拌しながら行うことが好ましい。

【0065】

前記遷移金属化合物(1)の溶液と窒素含有有機化合物(2)の溶液とを混合する場合には、一方の溶液に対して他方の溶液を、ポンプ等を用いて一定の速度で供給することが好ましい。

【0066】

また、前記窒素含有有機化合物(2)の溶液へ、前記遷移金属化合物(1)の溶液を少量ずつ添加する(すなわち、全量を一度に添加しない。)ことも好ましい。

【0067】

前記熱処理物前駆体溶液には遷移金属化合物(1)と窒素含有有機化合物(2)との反応生成物が含まれると考えられる。溶媒へのこの反応生成物の溶解度は、遷移金属化合物(1)、窒素含有有機化合物(2)および溶媒等の組み合わせによっても異なる。

【0068】

このため、たとえば遷移金属化合物(1)が金属アルコキッドまたは金属錯体の場合には、前記熱処理物前駆体溶液は、溶媒の種類、窒素含有有機化合物(2)の種類にもよるが、好ましくは沈殿物や分散質を含まず、含むとしてもこれらは少量(たとえば溶液全量の10重量%以下、好ましくは5重量%以下、より好ましくは1重量%以下。)である。また、前記熱処理物前駆体溶液は、好ましくは澄明であり、たとえばJIS K0102に記載された液体の透視度の測定法において測定された値が、好ましくは1cm以上、より好ましくは2cm以上、さらに好ましくは5cm以上である。

【0069】

一方、たとえば遷移金属化合物(1)が金属ハロゲン化物の場合には、前記熱処理物前駆体溶液中には、溶媒の種類、窒素含有有機化合物(2)の種類にもよるが、遷移金属化合物(1)と窒素含有有機化合物(2)との反応生成物と考えられる沈殿物が生じやすい。

【0070】

工程(a)では、オートクレープ等の加圧可能な容器に前記遷移金属化合物(1)、前記窒素含有有機化合物(2)、溶媒を入れ、常圧以上の圧力をかけながら、混合を行ってもよい。

【0071】

前記遷移金属化合物(1)と前記窒素含有有機化合物(2)と溶媒とを混合する際の温度は、たとえば、0~60である。前記遷移金属化合物(1)および前記窒素含有有機化合物(2)から錯体が形成されると推測されるところ、この温度が過度に高いと、溶媒が水を含む場合に錯体が加水分解され水酸化物の沈殿を生じ、優れた熱処理物が得られないと考えられ、この温度が過度に低いと、錯体が形成される前に前記遷移金属化合物(1)

10

20

30

40

50

)が析出してしまい、優れた熱処理物が得られないと考えられる。ここで、この「熱処理物」は、本発明の触媒担体の製造方法から見ると、触媒担体として機能するものである。この観点から見ると、前記遷移金属化合物(1)と前記窒素含有有機化合物(2)と溶媒とを混合する際の温度が過度に高いと、優れた触媒担体が得られないと考えられ、この温度が過度に低いと、優れた触媒担体が得られないと考えられる。

【0072】

前記熱処理物前駆体溶液は、好ましくは沈殿物や分散質を含まないが、これらを少量(たとえば溶液全量の5重量%以下、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1重量%以下。)含んでいてもよい。

【0073】

前記熱処理物前駆体溶液は、好ましくは澄明であり、例えばJIS K0102に記載された液体の透視度の測定法において測定された値が、好ましくは1cm以上、より好ましくは2cm以上、さらに好ましくは5cm以上である。

【0074】

<遷移金属化合物(1)>

前記遷移金属化合物(1)の一部または全部は、遷移金属元素として周期表第4族または第5族の遷移金属元素M1を含む化合物である。

【0075】

遷移金属元素M1としては、周期表第4族および第5族の元素が挙げられ、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタルおよびバナジウムが挙げられる。コスト、および触媒担体に触媒金属を担持したときに得られる性能の観点、見方を変えれば、コストおよび得られる複合触媒の性能の観点から、これらの元素のうち、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルが好ましく、チタンおよびジルコニウムがさらに好ましい。これらは、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0076】

前記遷移金属化合物(1)は、好ましくは、酸素原子およびハロゲン原子から選ばれる少なくとも1種を有しており、その具体例としては、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属有機酸塩、金属酸ハロゲン化物(あるいは金属ハロゲン化物の中途加水分解物)、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、金属ハロゲン酸塩および金属次亜ハロゲン酸塩、金属錯体が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0077】

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

【0078】

前記金属アルコキシドとしては、前記金属のメトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、エトキシド、ブトキシド、およびイソブトキシドが好ましく、前記金属のイソプロポキシド、エトキシドおよびブトキシドがさらに好ましい。前記金属アルコキシドは、1種のアлкоキシ基を有していてもよく、2種以上のアルコキシ基を有していてもよい。

【0079】

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

【0080】

前記遷移金属元素M1を含む遷移金属化合物の具体例としては、

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

10

20

30

40

50

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、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、ニオブペンタプトキシド、ニオブペンタペントキシド、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プトキシド、ジルコニウムテトライソプトキシド、ジルコニウムテトラペントキシド、ジルコニウムテ
10
トラアセチルアセトナート、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、タンタルペンタプトキシド、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、五塩化タンタル、オキシ塩化タンタル、五臭化タンタル、オキシ臭化タンタル、五ヨウ化タンタル、オキシヨウ化タンタル等のタンタル化合物；

ハフニウムテトラメトキシド、ハフニウムテトラエトキシド、ハフニウムテトラプロポキシド、ハフニウムテトライソプロポキシド、ハフニウムテトラプトキシド、ハフニウムテトライソプトキシド、ハフニウムテトラペントキシド、ハフニウムテトラアセチルアセ
20
トナート、四塩化ハフニウム、オキシ塩化ハフニウム、臭化ハフニウム、オキシ臭化ハフニウム、ヨウ化ハフニウム、オキシヨウ化ハフニウム等のハフニウム化合物；

バナジウムオキシトリメトキシド、バナジウムオキシトリエトキシド、バナジウムオキシトリイソプロポキシド、バナジウムオキシトリプトキシド、バナジウム（III）アセチルアセトナート、バナジウム（IV）アセチルアセトナート、五塩化バナジウム、オキシ塩化バナジウム、五臭化バナジウム、オキシ臭化バナジウム、五ヨウ化バナジウム、オキシヨウ化バナジウム等のバナジウム化合物

などが挙げられる。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。

【0081】

これらの化合物の中でも、得られる熱処理物、すなわち得られる触媒担体が均一な粒径
30
の微粒子となり、その活性が高いことから、

チタンテトラエトキシド、四塩化チタン、オキシ塩化チタン、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラアセチルアセトナート、

ニオブペンタエトキシド、五塩化ニオブ、オキシ塩化ニオブ、ニオブペンタイソプロポキシド、

ジルコニウムテトラエトキシド、四塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、

タンタルペンタメトキシド、タンタルペンタエトキシド、五塩化タンタル、オキシ塩化タンタル、タンタルペンタイソプロポキシド、およびタンタルテトラエトキシアセチルア
40
セトナート、

が好ましく、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラアセチルアセトナート、ニオブエトキシド、ニオブイソプロポキシド、オキシ塩化ジルコニウム、ジルコニウムテトライソプロポキシド、およびタンタルペンタイソプロポキシドがさらに好ましい。

【0082】

また、前記遷移金属化合物（1）として、遷移金属元素として周期表第4族または第5族の遷移金属元素M1を含む遷移金属化合物（以下「第1の遷移金属化合物」ともいう。）と共に、遷移金属元素として、前記遷移金属元素M1とは異なる元素であって、鉄、ニッケル、クロム、コバルト、バナジウムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素M2を含む遷移金属化合物（以下「第2の遷移金属化合物」ともいう。）が併用されてもよい。ただし、遷移金属元素M1がバナジウムの場合には、遷移金属元素M2

10

20

30

40

50

としてバナジウム以外の遷移金属元素、すなわち鉄、ニッケル、クロム、コバルトおよびマンガンから選ばれる少なくとも1種を用いることができる。第2の遷移金属化合物を用いると、触媒担体に触媒金属を担持したときに得られる性能、見方を変えると、得られる複合触媒の性能が向上する。

【0083】

熱処理物、すなわち、触媒担体のXPSスペクトルの観察から、第2の遷移金属化合物を用いると、遷移金属元素M1（たとえばチタン）と窒素原子との結合形成が促進され、その結果、触媒担体に触媒金属を担持したときに得られる性能、見方を変えると、複合触媒の性能が向上するのではないかと推測される。

【0084】

第2の遷移金属化合物中の遷移金属元素M2としては、コストと、触媒担体に触媒金属を担持したときに得られる性能とのバランスの観点、見方を変えると、コストと得られる複合触媒の性能とのバランスの観点から、鉄およびクロムが好ましく、鉄がさらに好ましい。

【0085】

第2の遷移金属化合物の具体例としては、

塩化鉄(II)、塩化鉄(III)、硫酸鉄(III)、硫化鉄(II)、硫化鉄(III)、フェロシアン化カリウム、フェリシアン化カリウム、フェロシアン化アンモニウム、フェリシアン化アンモニウム、フェロシアン化鉄、硝酸鉄(II)、硝酸鉄(III)、シュウ酸鉄(II)、シュウ酸鉄(III)、リン酸鉄(II)、リン酸鉄(III)フェロセン、水酸化鉄(II)、水酸化鉄(III)、酸化鉄(II)、酸化鉄(III)、四酸化三鉄、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(V)、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；

塩化バナジウム(II)、塩化バナジウム(III)、塩化バナジウム(V)、オキシ硫酸バナジウム(V)、硫化バナジウム(III)、オキシシュウ酸バナジウム(V)、バナジウムメタロセン、酸化バナジウム(V)、酢酸バナジウム、クエン酸バナジウム等のバナジウム化合物；

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など

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。

【0086】

これらの化合物の中でも、

塩化鉄(II)、塩化鉄(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、酢酸鉄(II)、乳酸

10

20

30

40

50

鉄(II)、

塩化ニッケル(II)、酢酸ニッケル(II)、乳酸ニッケル(II)、

塩化クロム(II)、塩化クロム(III)、酢酸クロム(II)、酢酸クロム(III)、乳酸クロム(III)、

塩化コバルト(II)、塩化コバルト(III)、酢酸コバルト(II)、乳酸コバルト(II)、

塩化バナジウム(II)、塩化バナジウム(III)、塩化バナジウム(IV)、オキシ硫酸バナジウム(IV)、酢酸バナジウム、クエン酸バナジウム、

塩化マンガン(II)、酢酸マンガン(II)、乳酸マンガン(II)

が好ましく、

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

【0087】

<窒素含有有機化合物(2)>

前記窒素含有有機化合物(2)としては、前記遷移金属化合物(1)中の金属原子に配位可能な配位子となり得る化合物(好ましくは、単核の錯体を形成し得る化合物)が好ましく、多座配位子(好ましくは、2座配位子または3座配位子)となり得る(キレートを形成し得る)化合物がさらに好ましい。

【0088】

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

【0089】

前記窒素含有有機化合物(2)は、好ましくは、アミノ基、ニトリル基、イミド基、イミン基、ニトロ基、アミド基、アジド基、アジリジン基、アゾ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、オキシム基、ジアゾ基、ニトロソ基などの官能基、またはピロール環、ポルフィリン環、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。

【0090】

前記窒素含有有機化合物(2)は、含窒素分子団を分子内に有すると、工程(a)での混合を経て、前記遷移金属化合物(1)に由来する金属原子により強く配位することができると思われる。

【0091】

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、担持した触媒金属の活性を特に高めることから、見方を変えると、得られる複合触媒の活性が特に高くなることから、特に好ましい。

【0092】

前記窒素含有有機化合物(2)(ただし、酸素原子を含まない。)の具体例としては、メラミン、エチレンジアミン、トリアゾール、アセトニトリル、アクリロニトリル、エチレンイミン、アニリン、ピロール、ポリエチレンイミンなどが挙げられる。これらの内、対応する塩となりうるものは、対応する塩の形態のものであってもよい。これらの中でも、担持した触媒金属の活性を高めることから、見方を変えると、得られる複合触媒の活性が高いことからエチレンジアミンおよびエチレンジアミン・二塩酸塩が好ましい。

【0093】

前記窒素含有有機化合物(2)は、好ましくは、さらに水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、酸ハライド基、スルホ基、リン酸基、ケトン基、エーテル基またはエステル基(これらをまとめて「含酸素分子団」ともいう。)を有する。前記窒素含有有機化合物(

10

20

30

40

50

2) は、含酸素分子団を分子内に有すると、工程 (a) での混合を経て、前記遷移金属化合物 (1) に由来する金属原子により強く配位できると考えられる。

【 0 0 9 4 】

前記含酸素分子団の中では、カルボキシル基およびアルデヒド基が、担持した触媒金属の活性を特に高めることから、見方を変えると、得られる複合触媒の活性が特に高くなることから、特に好ましい。

【 0 0 9 5 】

分子中に酸素原子を含む前記窒素含有有機化合物 (2) としては、前記含窒素分子団および前記含酸素分子団を有する化合物が好ましい。このような化合物は、工程 (a) を経て、前記遷移金属化合物 (1) に由来する金属原子に特に強く配位できると考えられる。

10

【 0 0 9 6 】

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。

【 0 0 9 7 】

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い。担持した触媒金属の活性を高めることから、見方を変えると、得られる複合触媒の活性が高いことから、これらのうち、アラニン、グリシン、リシン、メチオニン、チロシンがより好ましく、担持した触媒金属の活性を極めて高くすることから、見方を変えると、得られる複合触媒が極めて高い活性を示すことから、アラニン、グリシンおよびリシンが特に好ましい。

20

【 0 0 9 8 】

分子中に酸素原子を含む前記窒素含有有機化合物 (2) の具体例としては、上記アミノ酸等に加えて、アセチルピロールなどのアシルピロール類、ピロールカルボン酸、アセチルイミダゾールなどのアシルイミダゾール類、カルボニルジイミダゾール、イミダゾールカルボン酸、ピラゾール、アセトアニリド、ピラジンカルボン酸、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る。担持した触媒金属の活性を高めることから、見方を変えると、得られる複合触媒の活性が高いことから、これらのうち、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く、2 - ピラジンカルボン酸、および 2 - ピリジンカルボン酸がより好ましい。

30

【 0 0 9 9 】

工程 (a) で用いられる前記遷移金属化合物 (1) の金属元素の総原子数 A に対する、工程 (a) で用いられる前記窒素含有有機化合物 (2) の炭素の総原子数 B の比 (B / A) は、工程 (c) での熱処理時に二酸化炭素、一酸化炭素等の炭素化合物として脱離する成分を少なくすることが可能であり、すなわち触媒担体として機能しうる熱処理物の製造時に排気ガスを少量とすることができることから、好ましくは 2 0 0 以下、より好ましくは 1 5 0 以下、さらに好ましくは 8 0 以下、特に好ましくは 3 0 以下であり、担持した触媒金属の活性を良好にする観点、見方を変えると、良好な活性の複合触媒を得るという観点から、好ましくは 1 以上、より好ましくは 2 以上、さらに好ましくは 3 以上、特に好ましくは 5 以上である。

40

【 0 1 0 0 】

工程 (a) で用いられる前記遷移金属化合物 (1) の金属元素の総原子数 A に対する、工程 (a) で用いられる前記窒素含有有機化合物 (2) の窒素の総原子数 C の比 (C / A) は、良好な活性の複合触媒を得るという観点から、好ましくは 2 8 以下、より好ましく

50

は1.7以下、さらに好ましくは1.2以下、特に好ましくは0.5以下であり、担持した触媒金属の活性を良好にする観点、見方を変えると、良好な活性の複合触媒を得るという観点から、好ましくは1以上、より好ましくは2.5以上、さらに好ましくは3以上、特に好ましくは3.5以上である。

【0101】

工程(a)で用いられる前記第1の遷移金属化合物と前記第2の遷移金属化合物との割合を、遷移金属元素M1の原子と遷移金属元素M2とのモル比(M1:M2)に換算して、 $M1:M2 = (1 - a') : a'$ で表すと、a'の範囲は、好ましくは0.01 ~ a' ~ 0.5、さらに好ましくは0.02 ~ a' ~ 0.4、特に好ましくは0.05 ~ a' ~ 0.3である。

10

【0102】

<溶媒>

前記溶媒としては、たとえば水、アルコール類および酸類が挙げられる。アルコール類としては、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノールおよびエトキシエタノールが好ましく、エタノールおよびメタノールがさらに好ましい。酸類としては、酢酸、硝酸、塩酸、リン酸水溶液およびクエン酸水溶液が好ましく、酢酸および硝酸がさらに好ましい。これらは、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0103】

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

20

【0104】

<沈殿抑制剤>

前記遷移金属化合物(1)が、塩化チタン、塩化ニオブ、塩化ジルコニウム、塩化タンタルなど、ハロゲン原子を含む場合には、これらの化合物は一般的に水によって容易に加水分解され、水酸化物や、酸塩化物等の沈殿を生じやすい。よって、前記遷移金属化合物(1)がハロゲン原子を含む場合には、強酸を1重量%以上添加することが好ましい。たとえば酸が塩酸であれば、溶液中の塩化水素の濃度が5重量%以上、より好ましくは10重量%以上となるように酸を添加すると、前記遷移金属化合物(1)に由来する沈殿の発生を抑制しつつ、澄明な熱処理物前駆体溶液、すなわち、澄明な触媒担体前駆体溶液を得ることができる。

30

【0105】

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

【0106】

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

40

【0107】

これらの沈殿抑制剤は、熱処理物前駆体溶液100重量%中に好ましくは0.1~40重量%、より好ましくは、0.5~20重量%、さらに好ましくは2~10重量%となる量で添加される。

【0108】

前記沈殿抑制剤は、工程(a)の中でのいずれの段階で添加されてもよい。

【0109】

工程(a)では、好ましくは、前記遷移金属化合物(1)および前記沈殿抑制剤を含む溶液を得て、次いでこの溶液と前記窒素含有有機化合物(2)とを混合して熱処理物前駆

50

体溶液、すなわち、触媒担体前駆体溶液を得る。また、前記遷移金属化合物(1)として前記第1の遷移金属化合物および前記第2の遷移金属化合物を用いる場合であれば、工程(a)では、好ましくは、前記第1の遷移金属化合物および前記沈殿抑制剤を含む溶液を得て、次いでこの溶液と前記窒素含有有機化合物(2)および前記第2の遷移金属化合物とを混合して熱処理物前駆体溶液、すなわち、触媒担体前駆体溶液を得る。このように工程(a)を実施すると、前記沈殿の発生をより確実に抑制することができる。

【0110】

(工程(b))

工程(b)では、工程(a)で得られた前記熱処理物前駆体溶液、すなわち、触媒担体前駆体溶液から溶媒を除去する。

10

【0111】

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

【0112】

溶媒除去の際の温度は、溶媒の蒸気圧が大きい場合には常温であってもよいが、触媒担体として機能しうる熱処理物の量産性の観点からは、好ましくは30以上、より好ましくは40以上、さらに好ましくは50以上であり、工程(a)で得られる溶液に含まれる、キレート等の金属錯体であると推定される熱処理物前駆体、すなわち、触媒担体前駆体を分解させないという観点からは、好ましくは250以下、より好ましくは150以下、さらに好ましくは110以下である。

20

【0113】

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

【0114】

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

【0115】

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

30

【0116】

また、前記混合物を収容している容器の真空度を調節しながら溶媒の除去を行う場合には、密閉できる容器で乾燥を行うこととなるため、容器ごと回転させながら溶媒の除去を行うこと、例えばロータリーエバポレーターを使用して溶媒の除去を行うことが好ましい。

【0117】

溶媒の除去の方法、あるいは前記遷移金属化合物(1)または前記窒素含有有機化合物(2)の性状によっては、工程(b)で得られた固形分残渣の組成または凝集状態が不均一であることがある。このような場合に、固形分残渣を、混合し、解砕して、より均一、微細な粉末としたものを後述の工程(c)で用いると、粒径がより均一な熱処理物、すなわち、粒径がより均一な触媒担体を得ることができる。

40

【0118】

固形分残渣を混合し、解砕するには、例えば、ロール転動ミル、ボールミル、小径ボールミル(ビーズミル)、媒体攪拌ミル、気流粉碎機、乳鉢、自動混練乳鉢、槽解機、ジェットミルを用いることができ、固形分残渣が少量であれば、好ましくは、乳鉢、自動混練乳鉢、またはバッチ式のボールミルが用いられ、固形分残渣が多量であり連続的な混合、解砕処理を行う場合には、好ましくはジェットミルが用いられる。

【0119】

50

(工程(c))

工程(c)では、前記工程(b)で得られた固形分残渣を熱処理して熱処理物を得る。すなわち、本発明の触媒担体の製造方法においては、この工程(c)により、この熱処理物の形で触媒担体を得られる。

【0120】

この熱処理の際の温度は、500～1100 であり、好ましくは600～1050 であり、より好ましくは700～950 である。

【0121】

熱処理の温度が上記範囲よりも高すぎると、得られた熱処理物の粒子相互間における焼結、粒成長がおこり、結果として熱処理物の比表面積が小さくなってしまいうため、この粒子に触媒金属を担持したときに、塗布法により触媒層に加工する際の加工性、見方を変えると、この粒子と触媒金属とを含む複合触媒を塗布法により触媒層に加工する際の加工性が劣ってしまうことがある。一方、熱処理の温度が上記範囲よりも低過ぎると、担持した触媒金属の活性を十分に高めることができないおそれ、見方を変えると、高い活性を有する複合触媒を得ることができないおそれがある。

10

【0122】

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。

【0123】

静置法とは、静置式の電気炉などに工程(b)で得られた固形分残渣を置き、これを加熱する方法である。加熱の際に、量り取った前記固形分残渣は、アルミナボード、石英ボードなどのセラミックス容器に入れてもよい。静置法は、大量の前記固形分残渣を加熱することができる点で好ましい。

20

【0124】

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

【0125】

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

30

【0126】

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

【0127】

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時間～5時間、さらに好ましくは0.5～3時間である。静置法において加熱を管状炉で行う場合、熱処理物粒子の加熱時間は、0.1～10時間、好ましくは0.5時間～5時間である。前記加熱時間が前記範囲内であると、均一な熱処理物粒子が形成される傾向がある。

40

【0128】

前記攪拌法の場合、前記固形分残渣の加熱時間は、通常10分～5時間であり、好ましくは30分～2時間である。本法において、炉に傾斜をつけるなどして連続的に加熱を行う場合は、定常的な炉内のサンプル流量から計算された平均滞留時間を前記加熱時間とする。

50

【 0 1 2 9 】

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、均一な熱処理物が形成される傾向がある。

【 0 1 3 0 】

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、均一な熱処理物が形成される傾向にある。

【 0 1 3 1 】

前記静置法で熱処理を行う場合には、熱源として LNG (液化天然ガス)、LPG (液化石油ガス)、軽油、重油、電気などを用いた加熱炉を熱処理装置として用いてもよい。この場合、本発明においては前記固形分残渣を熱処理する際の雰囲気が必要であるので、燃料の炎が炉内に存在する、炉の内部から加熱する装置ではなく、炉の外部からの加熱する装置が好ましい。

10

【 0 1 3 2 】

前記固形分残渣の量が 1 パッチあたり 50 kg 以上となるような加熱炉を用いる場合には、コストの観点から、LNG, LPG を熱源とする加熱炉が好ましい。

【 0 1 3 3 】

触媒活性の特に高い複合触媒を実現させる熱処理物、すなわち、担持した触媒金属の活性を特に高める触媒担体を得たい場合には、厳密な温度制御が可能な、電気を熱源とした電気炉を用いることが望ましい。

20

【 0 1 3 4 】

炉の形状としては、管状炉、上蓋型炉、トンネル炉、箱型炉、試料台昇降式炉 (エレベーター型)、台車炉などが挙げられ、この中でも雰囲気を特に厳密にコントロールすることが可能な、管状炉、上蓋型炉、箱型炉および試料台昇降式炉が好ましく、管状炉および箱型炉が好ましい。

【 0 1 3 5 】

前記攪拌法を採用する場合も、上記の熱源を用いることができるが、攪拌法の中でもとくにロータリーキルンに傾斜をつけて、前記固形分残渣を連続的に熱処理する場合には、設備の規模が大きくなり、エネルギー使用量が大きくなりやすいので、LPG 等燃料由来の熱源を利用することが好ましい。

30

【 0 1 3 6 】

前記熱処理を行う際の雰囲気としては、担持した触媒金属の活性を高める観点、見方を変えると、得られる熱処理物と触媒金属とを含む複合触媒の活性を高める観点から、その主成分が不活性ガスであることが好ましい。不活性ガスの中でも、比較的安価であり、入手しやすい点で窒素、アルゴン、ヘリウムが好ましく、窒素およびアルゴンがさらに好ましい。これらの不活性ガスは、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。なお、これらのガスは一般的な通念上不活性といわれるガスであるが、工程 (c) の前記熱処理の際にこれらの不活性ガスすなわち、窒素、アルゴン、ヘリウム等が、前記固形分残渣と反応している可能性はある。

40

【 0 1 3 7 】

また、前記熱処理の雰囲気中に反応性ガスが存在すると、得られる触媒担体に触媒金属を担持したときにその性能をより高めること、言い換えると、得られる熱処理物と触媒金属とを含む複合触媒がより高い触媒性能を発現することがある。たとえば、熱処理を、窒素ガス、アルゴンガスもしくは窒素ガスとアルゴンガスとの混合ガス、または窒素ガスおよびアルゴンガスから選ばれる一種以上のガスと水素ガス、アンモニアガスおよび酸素ガスから選ばれる一種以上のガスとの混合ガスの雰囲気で行うと、得られた触媒担体に触媒金属を担持したときに高い触媒性能を有する電極触媒が得られることがある。見方を変えると、熱処理をそのような雰囲気下で行うと、得られる熱処理物を含む複合触媒が、高い触媒性能を有することがある。

50

【0138】

前記熱処理の雰囲気中に水素ガスが含まれる場合には、水素ガスの濃度は、たとえば100体積%以下、好ましくは0.01~10体積%、より好ましくは1~5体積%である。

【0139】

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

【0140】

また、前記遷移金属化合物(1)、前記窒素含有有機化合物(2)および前記溶媒の何れもが酸素原子を有さない場合には、前記熱処理は、好ましくは酸素ガスを含む雰囲気で行われる。

10

【0141】

前記熱処理の後には、熱処理物を解砕してもよい。解砕を行うと、得られた熱処理物を触媒担体として用いたときにその触媒担体に触媒金属を担持して得られる担持触媒、すなわち、得られた熱処理物と触媒金属とを含む複合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。電極触媒が少量の場合には、乳鉢、自動混練乳鉢、バッチ式のボールミルが好ましく、熱処理物を連続的に多量に処理する場合には、ジェットミル、連続式のボールミルが好ましく、連続式のボールミルの中でもビーズミルがさらに好ましい。

20

【0142】

<熱処理物>

上述した熱処理物は、触媒金属とともに本発明の複合触媒を構成する成分であるに留まらず、触媒金属に対する相乗効果により複合触媒の活性をより高める役割も有している。本発明においては、この熱処理物は、触媒担体として機能しうるものである。

【0143】

熱処理物を構成する遷移金属元素(ただし、遷移金属元素M1と遷移金属元素M2とを区別しない。)、炭素、窒素および酸素の原子数の比を、遷移金属元素:炭素:窒素:酸素=1:x:y:zと表すと、好ましくは、 $0 < x < 7$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 3$ である。

30

【0144】

触媒金属を担持したときにその活性を高めることから、言い換えると、複合触媒の活性を高めることから、xの範囲は、より好ましくは $0.15 < x < 5.0$ 、さらに好ましくは $0.2 < x < 4.0$ であり、特に好ましくは $1.0 < x < 3.0$ であり、yの範囲は、より好ましくは $0.01 < y < 1.5$ 、さらに好ましくは $0.02 < y < 0.5$ であり、特に好ましくは $0.03 < y < 0.4$ であり、zの範囲は、より好ましくは $0.6 < z < 2.6$ であり、さらに好ましくは $0.9 < z < 2.0$ であり、特に好ましくは $1.3 < z < 1.9$ である。

【0145】

また前記熱処理物が、前記遷移金属元素として、周期表第4族および第5族の元素からなる群から選択される1種の遷移金属元素M1、および鉄、ニッケル、クロム、コバルト、バナジウムおよびマンガンより選択される少なくとも1種の遷移金属元素M2を含む場合には、前記熱処理物を構成する遷移金属元素M1、遷移金属元素M2、炭素、窒素および酸素の原子数の比を、遷移金属元素M1:遷移金属元素M2:炭素:窒素:酸素=(1-a):a:x:y:zと表すと、好ましくは、 $0 < a < 0.5$ 、 $0 < x < 7$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 3$ である。このようにM2を含有する熱処理物を触媒担体として用いると、担持した触媒金属の活性をより高めることができる。言い換えると、このようにM2を含有する熱処理物を含む複合触媒は、より性能が高くなる。

40

【0146】

50

担持した触媒金属の活性を高めることから、言い換えると、複合触媒の活性を高めることから、 x 、 y および z の好ましい範囲は上述のとおりであり、 a の範囲は、より好ましくは $0.01 \leq a \leq 0.5$ 、さらに好ましくは $0.02 \leq a \leq 0.4$ 、特に好ましくは $0.05 \leq a \leq 0.3$ である。各元素比が上記範囲内にあると、酸素還元電位が高くなる傾向があり好ましい。

【0147】

前記 a 、 x 、 y および z の値は、後述する実施例で採用した方法により測定した場合の値である。

【0148】

遷移金属元素M2（鉄、ニッケル、クロム、コバルト、バナジウムおよびマンガンより選択される少なくとも1種の金属元素）が存在することにより予想される効果は、以下のとおり推定される。

10

【0149】

(1) 遷移金属元素M2または遷移金属元素M2を含む化合物が、熱処理物を合成する際に、遷移金属元素M1原子と窒素原子との結合を形成するための触媒として作用している。

【0150】

(2) 遷移金属元素M1が溶出するような高電位、高酸化性雰囲気下で電極触媒を使用する場合であっても、遷移金属元素M2が不動態化することによって、遷移金属元素M1のさらなる溶出を防ぐ。

20

【0151】

(3) 工程(c)の熱処理の際に、熱処理物の焼結を防ぐ。

【0152】

(4) 遷移金属元素M1および遷移金属元素M2が存在することによって、双方の金属元素が隣接しあう部位において、電荷の偏りが生じ、金属元素として遷移金属元素M1のみを有する熱処理物ではなしえない、基質の吸着もしくは反応、または生成物の脱離が発生する。

【0153】

本発明で用いる熱処理物は、好ましくは、遷移金属元素、炭素、窒素および酸素の各原子を有し、前記遷移金属元素の酸化物、炭化物または窒化物単独あるいはこれらのうちの複数の結晶構造を有する。前記熱処理物に対する粉末X線回折分析による結晶構造解析の結果と、元素分析の結果とから判断すると、前記熱処理物は、前記遷移金属元素の酸化物構造を有したまま、酸化物構造の酸素原子のサイトを炭素原子または窒素原子で置換した構造、あるいは前記遷移金属元素の炭化物、窒化物または炭窒化物の構造を有したまま、炭素原子または窒素原子のサイトを酸素原子で置換した構造を有するか、あるいはこれらの構造を含む混合物ではないかと推測される。

30

【0154】

< 熱処理物のBET比表面積 >

上記工程により得られる熱処理物は、比表面積が大きく、その比表面積は、BET法で算出したときに好ましくは $30 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

40

【0155】

(工程(d))

工程(d)では、上記熱処理物と触媒金属とを含む複合触媒を得る。この工程(d)を、本発明の触媒担体の製造方法を基準として見ると、本発明の触媒担体の製造方法によって得られる触媒担体に触媒金属を担持して、担持触媒を得る工程と見することもできる。

【0156】

ここで前記熱処理物とともに複合触媒を構成する触媒金属、見方を変えると、触媒担体に担持される触媒金属は、燃料電池用電極触媒として機能しうる触媒金属であれば特に限定させるものではないが、好適な触媒金属として、白金、金、銀、銅、パラジウム、ロジ

50

ウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウムおよびレニウム等が挙げられる。これらの触媒金属は、1種単独で用いてもよく、あるいは、2種以上を併用してもよい。また、これらの2種以上からなる合金であっても良く、遷移金属元素M1および遷移金属元素M2との合金であっても良い。さらに、本発明で得られる複合触媒あるいは担持触媒を、直接メタノール型燃料電池に用いる場合、触媒金属としてパラジウムまたはパラジウム合金を用いることで、メタノールクロスオーバーによるカソード性能低下を好適に抑制することができる。

【0157】

前記熱処理物と触媒金属とを含む複合触媒を得る方法、見方を変えれば、触媒担体に触媒金属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得ることができれば特に制限はないが、触媒金属の前駆体を用いて本発明の複合触媒を得る方法、見方を変えれば、触媒金属の前駆体を用いて触媒金属を担持させる方法が好適である。ここで、触媒金属の前駆体とは、所定の処理により前記触媒金属になりうる物質である。

10

【0158】

この触媒金属の前駆体を用いて本発明の複合触媒を得る方法、見方を変えれば、この触媒金属の前駆体を触媒担体に担持させる方法としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知の技術を適用した方法を利用し得る。例えば、

(1) 触媒金属前駆体溶液中に前記熱処理物を分散させ、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) 触媒金属前駆体コロイド溶液中に前記熱処理物を分散させ、触媒金属前駆体コロイドを該熱処理物に吸着させることにより、触媒金属を熱処理物に担持させる段階を含む方法、

20

(3) 熱処理物前駆体の原料となる金属化合物を1種あるいはそれ以上含む溶液と触媒前駆体コロイド溶液との混合溶液のpHを調整することにより熱処理物前駆体を得ると同時に触媒前駆体コロイドを吸着させる段階と、それを熱処理する段階とを含む方法、などが挙げられるが、これらに何ら制限されるべきものではない。

【0159】

ここで、触媒金属前駆体溶液としては、上述したような触媒金属が、上記各段階を経て生成し得る(熱処理後に残る)ものであればよい。また、上記触媒金属前駆体溶液中の触媒金属前駆体の含有量は、特に制限されるべきものではなく、飽和濃度以下であればよい。ただし、低濃度では所望の担持量あるいは導入量になるまでに上記段階を繰り返して調整する必要があることから、適宜必要な濃度を決定する。触媒金属前駆体溶液中の触媒金属前駆体の含有量としては、0.01~50重量%程度であるが、これに制限されるものではない。

30

【0160】

特に好適な態様においては、工程(d)は、下記工程(d1)~(d5)からなる：

(d1) 40~80の溶液に前記熱処理物を分散させ、水溶性触媒金属化合物を加え、該熱処理物に該水溶性触媒金属化合物を含浸させる工程、

(d2) 前記工程(d1)で得られる溶液に塩基性化合物水溶液を加え、前記水溶性触媒金属化合物を非水溶性触媒金属化合物に転化させる工程、

40

(d3) 前記工程(d2)で得られる溶液に還元剤を加え、前記非水溶性触媒金属化合物を触媒金属に還元する工程、

(d4) 前記工程(d3)で得られる溶液をろ過し、残渣を洗浄、乾燥する工程、

(d5) 前記工程(d4)で得られる粉体を150以上1000以下で熱処理する工程。

【0161】

ここで、水溶性触媒金属化合物として、触媒金属の酸化物、水酸化物、塩化物、硫化物、臭化物、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、硫酸塩および各種錯体塩等が挙げられる。その具体例として、塩化白金酸、ジニトロジアンミン白金、塩化イリジウム、硝酸銀、塩化パラジウム、テトラアンミンパラジウム(II)塩化物などが挙げられるが、これらに何ら制限さ

50

れるべきものではない。これらの水溶性触媒金属化合物は、1種単独で用いてもよく、あるいは、2種以上を併用してもよい。

【0162】

上記工程(d1)において、上記溶液を構成する溶媒は、前記熱処理物に触媒金属を分散担持あるいは分散含浸させる媒体として機能する限り特に制限されないが、通常の場合、水およびアルコール類が好適に用いられる。アルコール類としては、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノールおよびエトキシエタノールが好ましく、エタノールおよびメタノールがさらに好ましい。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。また、この溶液中の水溶性触媒金属化合物の含量は特に制限されるものではなく、飽和濃度以下であればよい。水溶性触媒金属化合物の具体的な含量は、0.01~50重量%程度であるが、これに制限されるものではない。なお、前記熱処理物への前記水溶性触媒金属化合物の含浸時間は特に限定されるものではないが、10分~12時間が好ましく、30分~6時間がより好ましく、1~3時間がさらに好ましい。

10

【0163】

上記工程(d2)において、塩基性化合物水溶液を構成する塩基性化合物は、上記水溶性触媒金属化合物を非水溶性触媒金属化合物に転化させることができるものであれば特に制限されない。好適な塩基性化合物として、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどが挙げられる。

【0164】

上記工程(d3)に用いられる還元剤は、上記非水溶性触媒金属化合物を還元して触媒金属に変換することのできるものであれば特に制限されない。好適な還元剤として、ホルムアルデヒド水溶液、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、エチレングリコール、エチレン、プロピレンなどが挙げられる。工程(d3)では、上記還元剤を添加後、40~80で攪拌することにより、非水溶性触媒金属化合物の触媒金属への還元を行う。攪拌時間は特に限定されるものではないが、10分~6時間が好ましく、30分~3時間がより好ましく、1~2時間がさらに好ましい。

20

【0165】

上記工程(d4)において、ろ過の条件は特に限定されないが、洗浄後の溶液のpHが8以下になるまで行うことが好ましい。乾燥は空気中または不活性雰囲気下、40~80で行う。

30

【0166】

上記工程(d5)における熱処理は、例えば、窒素及び/またはアルゴンを含むガス雰囲気で行うことができる。さらに、前記ガスに、全ガスに対して0容量%より大きく5容量%以下となるように水素を混合して得られるガス雰囲気でも熱処理することもできる。熱処理温度は、好ましくは300~1100の範囲であり、より好ましくは500~1000の範囲であり、さらに好ましくは700~900の範囲である。

【0167】

より具体的な方法の一例として、触媒金属として白金を用いる場合として、例えば以下の方法を挙げることができる。

【0168】

熱処理物を蒸留水に加え、超音波洗浄機で30分間振とうさせた。この懸濁液をホットプレートで攪拌しながら、液温を80に維持し、炭酸ナトリウムを加える。

40

【0169】

予め用意した塩化白金酸水溶液を、前記懸濁液に30分かけて加える。その後、液温80で2時間攪拌する。

【0170】

次に、37%ホルムアルデヒド水溶液を上記懸濁液にゆっくり加える。その後、液温80で1時間攪拌する。

【0171】

反応終了後、上記懸濁液を冷却し、ろ過する。

50

【 0 1 7 2 】

得られた粉末を4容量%水素/窒素雰囲気中、800 で1時間熱処理することにより、本発明の複合触媒である含白金複合触媒が得られる。この含白金複合触媒は、本発明の触媒担体の製造方法を基準に、本発明の担持触媒である白金担持触媒と見ることにもできる。

【 0 1 7 3 】

上記工程(d)を経た後に、燃料電池用電極に用いられる複合触媒が得られる。本発明の好適な態様において、前記複合触媒の総重量に対して、前記触媒金属の占める割合が0.01~50重量%である。

【 0 1 7 4 】

さらに、触媒金属としてパラジウムを用いて、直接メタノール型燃料電池に利用する場合として、例えば以下の方法を挙げることができる。

【 0 1 7 5 】

まず、熱処理物を蒸留水に加え、超音波洗浄機で30分間振とうさせ、得られる懸濁液をホットプレートで攪拌しながら、液温を80 に維持する。

【 0 1 7 6 】

次いで、予め用意した塩化パラジウム水溶液を、前記懸濁液に30分かけて加えた後、液温80 で2時間攪拌する。その後、1Mの水酸化ナトリウムを上記懸濁液のpHが11になるまでゆっくり加えてから、上記懸濁液に1Mの水素化ホウ素ナトリウムを、パラジウムが充分還元される量までゆっくり加え、その後、液温80 で1時間攪拌する。反応終了後、上記懸濁液を冷却し、ろ過する。

【 0 1 7 7 】

得られた粉末を4容量%水素/窒素雰囲気中、300 で1時間熱処理することにより、本発明の複合触媒である含パラジウム複合触媒が得られる。

【 0 1 7 8 】

上記工程(d)を経た後に、燃料電池用電極に用いられる複合触媒が得られる。本発明の好適な態様において、前記複合触媒の総重量に対して、前記触媒金属の占める割合が0.01~50重量%である。

【 0 1 7 9 】

< 複合触媒 >

本発明の複合触媒は、上述した本発明の複合触媒の製造方法により製造されることを特徴としている。この複合触媒は、本発明の触媒担体の製造方法によって得られる触媒担体を基準に、本発明の担持触媒と見ることにもできる。

【 0 1 8 0 】

後述するように、本発明の複合触媒は、燃料電池用電極触媒として好適に用いることができる。

【 0 1 8 1 】

本発明の複合触媒の製造方法によれば、比表面積の大きな複合触媒が製造され、本発明の複合触媒のBET法で算出される比表面積は、好ましくは30~350 m²/g、より好ましくは50~300 m²/g、さらに好ましくは100~300 m²/gである。

【 0 1 8 2 】

前記複合触媒の、下記実施例記載の測定法(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0.9V(vs.RHE)以上、より好ましくは0.95V(vs.RHE)以上、さらに好ましくは1.0V(vs.RHE)以上である。

【 0 1 8 3 】

本発明の複合触媒において、触媒金属(白金、金、銀、銅、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウムおよびレニウム、並びにこれらの2種以上からなる合金)、遷移金属元素M1(チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタルおよびバナジウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素)および遷移金属元素M2

10

20

30

40

50

(鉄、ニッケル、クロム、コバルト、バナジウムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属元素)が存在することにより予想される効果は、以下の通り推定される。

【0184】

(1) 複合触媒を構成する熱処理物が、基質の吸着もしくは反応、または生成物の脱離が起こるような助触媒として働くことにより、触媒金属の触媒作用が高められる。

【0185】

(2) 触媒金属と遷移金属元素M1および遷移金属元素M2の異種金属が隣接する部位において、電荷の偏りが生じ、それら単独ではなしえない、基質の吸着もしくは反応、または生成物の脱離が起こる。

【0186】

10

[用途]

本発明の複合触媒は、燃料電池用電極触媒として好適に用いることができる。

【0187】

本発明の燃料電池用触媒層は、上記工程により得られた複合触媒を含むことを特徴としている。ここで、複合触媒は、本発明の触媒担体の製造方法を基準に、本発明の担持触媒と見ることのできるものであるが、以下の記載においては、「複合触媒」という語を「担持触媒」をも包含した概念として用いることにする。

【0188】

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、前記複合触媒はいずれにも用いることができる。本発明の触媒担体の製造方法によって得られる触媒担体は、担持する触媒金属の酸素還元能を高めるとともに、酸性電解質中において高電位であっても腐蝕しがたい性質を有する。つまり、前記複合触媒は、酸素還元能が高く、酸性電解質中において高電位であっても腐蝕しがたい性質を有するので、カソード触媒層、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用いることが好ましい。

20

別の見方をすれば、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、特にカソード触媒層に好適に用いられる。

【0189】

なお、本明細書において、アノード触媒層およびカソード触媒層は、それぞれ「アノード」および「カソード」と略して呼ばれる場合がある。

30

【0190】

本発明の燃料電池用触媒層は、好ましくは、電子伝導性物質をさらに含む。前記複合触媒を含む燃料電池用触媒層がさらに電子伝導性物質を含む場合には、還元電流をより高めることができる。電子伝導性物質は、前記複合触媒に、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。

【0191】

本発明において、前記電子伝導性物質は、通常、前記複合触媒を担持させるために用いられる。前記複合触媒はある程度の導電性を有するが、より多くの電子をこの複合触媒に与える、あるいは、反応基質がこの複合触媒から多くの電子を受け取るために、この複合触媒に、導電性を付与するための担体粒子を混合してもよい。これらの担体粒子は、上記工程(a)~工程(d)を経て製造された複合触媒に混合されてもよく、上記工程(a)~工程(d)のいずれかの段階で混合されてもよい。

40

【0192】

<電子伝導性材料>

本発明に用いる電子伝導性材料は、特に限定されないが、例えば、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る。これらの電子伝導性材料は、1種単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。特に、炭素からなる導電性粒子は比表面積が大きいいため、また、安価に小粒径のものを入手しやすく、耐薬品性、耐高電位性に優れるため好ましい。炭素からなる導電性粒子を用いる場合、炭素単独または炭素とその他の導電性粒子との混合物が好

50

ましい。すなわち燃料電池用触媒層は、前記複合触媒と炭素（特に、炭素粒子）とを含むことが好ましい。

【0193】

前記炭素としては、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、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物質の粒子径または、繊維径は、TEM観察で測定される測定値として、5～1000nmの範囲であることが好ましく、10～100nmの範囲であることがよりに好ましい。カーボンの粒子径が、10nm未満であると電子伝導パスが形成され難くなり、また、前記上限を超えると、形成される燃料電池用触媒層のガス拡散性が低下したり、電極触媒の利用率が低下したりする傾向がある。また、炭素からなる電子伝導性粒子のBET比表面積値は、50～3000m²/gが好ましく、100～3000m²/gがより好ましい。

10

【0194】

電子伝導性物質が炭素からなる場合、前記複合触媒と電子伝導性物質との重量比（触媒：電子伝導性物質）は、好ましくは1：1～1000：1、より好ましくは2：1～100：1、さらに好ましくは4：1～10：1である。

【0195】

前記導電性高分子としては特に限定は無いが、例えばポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリアニリン、ポリアルキルアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリインドール、ポリ-1,5-ジアミノアントラキノン、ポリアミノジフェニル、ポリ(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、およびそれらの誘導体等が挙げられる。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。これらには、高い導電性を得るためのドーパントが含まれていてもよい。

20

【0196】

<プロトン伝導性材料>

前記燃料電池用触媒層は、好ましくはプロトン伝導性材料として高分子電解質を含む。本発明に用いるプロトン伝導性材料としては、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が、例えば、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、NAFION（登録商標））、スルホン酸基を有する炭化水素系高分子化合物、リン酸などの無機酸をドーブ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、NAFION（登録商標）が好ましい。前記燃料電池用触媒層を形成する際のナフィオン（NAFION（登録商標））の供給源として、5%NAFION（登録商標）溶液（DE521、デュボン社）などが好ましい。また、プロトン伝導性材料として、旭硝子（株）製の「Flemion」膜、旭化成（株）製の「Aciplex」膜を用いると、高温低加湿の条件下でも燃料電池における反応が進む傾向がある。

30

【0197】

<溶媒>

本発明に用いる溶媒としては特に限定されないが、揮発性の有機溶媒または水等が挙げられる。

40

【0198】

前記溶媒の具体例としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、非プロトン性極性溶媒、水等が挙げられる。中でも、水、アセトニトリルや、炭素数1～4のアルコールが好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノールが好ましい。特に、水、アセトニトリル、1-プロパノール、2-プロパノールが好ましい。これらの溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0199】

50

< 触媒インクの調製方法 >

本発明の担持触媒を用いた触媒インクは、例えば、上述した担持触媒、電子伝導性材料、プロトン伝導性材料および溶媒を混合することによって調製される。担持触媒、電子伝導性材料、プロトン伝導性材料および溶媒の混合順序は、特に制限されない。例えば、担持触媒、電子伝導性材料、プロトン伝導性材料および溶媒を順次又は同時に混合し、担持触媒等を溶媒に分散させることにより、インクを調製できる。また、固体のプロトン伝導性材料を、水および/またはメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール溶媒に予備混合した溶液を調製してから、その予備混合した溶液を、電極触媒、電子伝導性材料および溶媒と混合してもよい。

【 0 2 0 0 】

混合時間は、混合手段、電極触媒等の分散性および溶媒の揮発性等に応じて、適宜決定することができる。

【 0 2 0 1 】

混合手段としては、ホモジナイザーなどの攪拌装置を用いてもよく、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル、超音波分散装置、混練脱泡装置などを用いてもよく、これらの手段を組み合わせてもよい。中でも、超音波分散装置、ホモジナイザー、ボールミル、混練脱泡装置を用いる混合手段が好ましい。また、必要であれば、インクの温度を一定範囲に維持する機構、装置などを用いながら混合してもよい。

【 0 2 0 2 】

前記複合触媒を、前記電子伝導性物質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、溶媒中に複合触媒および電子伝導性物質を分散したものを、燃料電池用触媒層形成工程に使用できるため好ましい。液中分散としては、オリフィス収縮流による方法、回転せん断流による方法または超音波による方法等があげられる。液中分散の際、使用される溶媒は、前記複合触媒や電子伝導性物質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。

【 0 2 0 3 】

また、前記複合触媒を、前記電子伝導性物質上に分散させる際、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。

【 0 2 0 4 】

< 電極触媒層 >

本発明の担持触媒を用いた電極触媒層は、上述したインクを用いて形成されることを特徴としている。前記触媒インクを用いて形成される電極触媒層は、耐久性に優れ、高い触媒能を有する。

【 0 2 0 5 】

電極触媒層の形成方法としては、特に制限はないが、例えば、前記複合触媒と電子伝導性物質および電解質とを含む前記触媒インク（懸濁液）を、後述する電解質膜および/またはガス拡散層に塗布した後、乾燥することにより形成する方法が挙げられる。また、前記触媒インクを、転写基材に塗布し、乾燥することにより転写基材上に電極触媒層を形成した後、転写法で電解質膜および/またはガス拡散層に電極触媒層を形成する方法が挙げられる。

【 0 2 0 6 】

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、バーコーター法、ドクターブレード法などが挙げられる。また、複合触媒と電子伝導性物質と電解質とを含む前記触媒インク（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。

【 0 2 0 7 】

前記乾燥する方法としては、特に限定されないが、例えば、自然乾燥やヒーターで加熱する方法などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0208】

加熱の場合、前記乾燥温度は、30～120 であることが好ましく、40～110 であることがより好ましく、45～100 であることがさらに好ましい。

【0209】

前記塗布および前記乾燥は、同時に行ってもよい。この場合、塗布量および乾燥温度を調節することにより、塗布直後に乾燥が完了することが好ましい。

【0210】

前記電極触媒層を形成する際の前記触媒インクの組成は、前記担持触媒の含有量 A と前記電子伝導性材料の含有量 B との質量比 (A/B) は、1～6 であり、1.5～5.5 であることが好ましく、2～5 であることがより好ましい。前記質量比が前記範囲内である触媒インクを用いて形成される電極触媒層は、高い触媒能を有する傾向がある。

10

【0211】

また、前記担持触媒および前記電子伝導性材料との合計含有量 C と、プロトン伝導性材料の含有量 D との質量比 (D/C) は、0.1～0.9 であり、0.15～0.8 であることが好ましく、0.2～0.7 であることがより好ましい。

【0212】

前記質量比 (A/B) および前記質量比 (D/C) が前記範囲である触媒インクを用いて形成される電極触媒層は、耐久性に優れ、高い触媒能を有する。

【0213】

< ガス拡散層 >

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。

20

【0214】

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、耐食材を被覆したアルミニウム箔が用いられる。

【0215】

< 膜電極接合体 >

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及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、前記カソードと前記アノードのうち少なくともいずれかが、前記電極であることを特徴としている。このとき、前記カソードと前記アノードのうちいずれか1つのみが前記電極である場合に、もう一方の電極として、従来公知の燃料電池用電極、例えば、前記複合触媒の代わりに白金担持カーボンなど白金系触媒を含む燃料電池用電極を用いることができる。

30

【0216】

以下、本明細書において、膜電極接合体を「MEA」と呼ぶ場合がある。

【0217】

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電極触媒層を形成後、該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、ホットプレスすることで得ることができる。

40

【0218】

ホットプレス時の温度は、使用する電解質膜および/または触媒層中の成分によって適宜選択されるが、100～160 であることが好ましく、120～160 であることがより好ましく、120～140 であることがさらに好ましい。ホットプレス時の温度が前記下限値未満であると接合が不十分となるおそれがあり、前記上限値を超えると電解質膜および/または触媒層中の成分が劣化するおそれがある。

【0219】

ホットプレス時の圧力は、電解質膜および/または触媒層中の成分、ガス拡散層の種類によって適宜選択されるが、1～10 MPa であることが好ましく、1～6 MPa である

50

ことがより好ましく、2～5 MPaであることがさらに好ましい。ホットプレス時の圧力が前記下限値未満であると接合が不十分となるおそれがあり、前記上限値を超えると触媒層やガス拡散層の空孔度が減少し、性能が劣化するおそれがある。

【0220】

ホットプレスの時間は、ホットプレス時の温度および圧力によって適宜選択されるが、1～20分であることが好ましく、3～20分であることがより好ましく、5～20分であることがさらに好ましい。

【0221】

前記膜電極接合体における触媒発電能は、例えば、以下のように算出される0.75Vにおける電流密度により評価することができる。

10

【0222】

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

【0223】

アノード側に燃料として水素を流量1L/分で供給し、カソード側に酸化剤として空気を流量2L/分で供給し、常圧環境下で、前記単セル温度90℃における電流-電圧特性を測定する。得られる電流-電圧特性の曲線から0.75Vにおける電流密度(A/cm^2)を算出する。電流密度が大きいほど、前記膜電極接合体における触媒能が高いことを示す。

20

【0224】

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。

【0225】

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。

【0226】

燃料電池の電極反応はいわゆる3相界面(電解質-電極触媒-反応ガス)で起こる。燃料電池は、使用される電解質などの違いにより数種類に分類され、熔融炭酸塩型(MCFC)、リン酸型(PAFC)、固体酸化物型(SOFC)、固体高分子型(PEFC)等

30

【0227】

本発明の複合触媒を用いた燃料電池は性能が高く、また、複合触媒の形態でなく単独で白金を触媒として用いた燃料電池と比較してきわめて安価であるという特徴を持つ。本発明の燃料電池は、発電機能、発光機能、発熱機能、音響発生機能、運動機能、表示機能および充電機能からなる群より選ばれる少なくとも一つの機能を有し燃料電池を備える物品の性能、特に携帯可能な物品の性能を向上させることができる。前記燃料電池は、好ましくは物品の表面または内部に備えられる。

【0228】

<本発明の燃料電池を備えた物品の具体例>

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

40

【実施例】

【0229】

50

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。

【0230】

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。

【0231】

[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。

【0232】

各試料の粉末X線回折における回折線ピークの本数は、信号(S)とノイズ(N)の比(S/N)が2以上で検出できるシグナルを1つのピークとしてみなして数えた。 10

【0233】

なお、ノイズ(N)は、ベースラインの幅とした。

【0234】

2. 元素分析

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

【0235】

窒素・酸素：試料約0.1gを量り取り、Ni - C u pに封入後、ON分析装置で測定を行った。

【0236】

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、希釈し、I C P - M Sで定量を行った。 20

【0237】

3. B E T比表面積

試料を0.15g採取し、全自動B E T比表面積測定装置 マックソープ((株)マウンテック製)で比表面積測定を行った。前処理時間、前処理温度は、それぞれ30分、200に設定した。

【0238】

4. 触媒性能評価

ハーフセル評価及び単セル評価は、特に明記しない限り、それぞれ下記に示す測定法(A)および(B)によって行った。 30

【0239】

[測定法(A)：ハーフセル評価]

電極の作製

電子伝導性物質であるカーボンに分散させた前記複合触媒が1質量%となるように、該複合触媒及びカーボンを溶剤中に入れ、超音波で攪拌し懸濁液を得る。なお、カーボンとしては、カーボンブラック(比表面積：100~300m²/g)(例えばキャボット社製XC-72)を用い、複合触媒とカーボンとが質量比で95:5になるように分散させる。また、溶剤としては、イソプロピルアルコール：水(質量比)=2:1を用いる。

【0240】

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複合触媒を含む燃料電池用触媒層が、グラッシーカーボン電極上に形成される。この滴下及び乾燥操作を、カーボン電極表面に1.0mg以上の燃料電池触媒層が形成されるまで行う。 40

【0241】

次いで5%NAFION(登録商標)(DE521、デュポン社)をイソプロピルアルコールで10倍に希釈したものを、さらに前記燃料電池用触媒層上に10μL滴下する。これを、120で1時間乾燥することでハーフセル評価用燃料電池用電極を作製する。

【0242】

ハーフセル評価

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

【0243】

本発明において、酸素還元電流密度は、以下のとおり求めることができる。

【0244】

まず、上記測定法(A)の結果から、特定の電位、例えば、 0.90 V (vs. RHE) における、酸素雰囲気での還元電流と窒素雰囲気での還元電流との差を算出する。算出した値を、さらに電極面積で除した値を酸素還元電流密度(mA/cm^2)とする。

【0245】

〔測定法(B)：単セル評価〕

触媒インクの調製

イソプロピルアルコール(和光純薬工業製) 25 ml とイオン交換水 25 ml の混合溶媒に、担持触媒を 0.355 g と、電子伝導性材料としてカーボンブラック(ケッチェンブラックEC300J、LION社製)を 0.089 g とを加え、さらにプロトン伝導性材料としてナフィオン(NAFION(登録商標))の 5% 水溶液(和光純薬工業製)を 5.325 g を加え、超音波分散機(UT-106H型シャープマニファクチャリングシステム社製)で1時間混合することにより、カソード用触媒インクを調製した。

【0246】

電極触媒層を有する電極の作製

ガス拡散層(カーボンペーパー(GDL24BC、SGLカーボングループ社製))を $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ の大きさとしたガス拡散層(以下「GDL」とも記す。)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、上記カソード用触媒インクを塗布し、カソード触媒層をGDL表面に有する電極(以下「カソード」ともいう。)を作製した。触媒インクの塗布は、電極 1 cm^2 あたりの貴金属重量が 0.1 mg となるようにした。

【0247】

燃料電池用膜電極接合体の作製

電解質膜としてナフィオン(NAFION(登録商標))膜(N-212、DuPont社製)を、カソード極として上記カソードを、アノード極として参考例1で作製したアノード触媒層(1)を有する電極(以下「アノード」ともいう。)をそれぞれ準備した。前記カソードと前記アノードとの間に前記電解質膜を配置した燃料電池用膜電極接合体(以下「MEA」ともいう。)を以下のように作製した。

【0248】

前記電解質膜を前記カソードおよび前記アノードで挟み、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°C 、圧力 3 MPa で6分間かけてこれらを熱圧着し、MEAを作製した。

【0249】

単セルの作製

上記MEAを、2つのシール材(ガスケット)、2つのガス流路付きセパレーター、2つの集電板および2つのラバーヒータで挟んでボルトで固定し、これらを所定の面圧(4 N)になるように締め付けて、固体高分子型燃料電池の単セル(以下「単セル」ともいう。)(セル面積： 25 cm^2)を作製した。

【0250】

発電特性の評価(触媒発電能の測定)

上記単セルを 90°C 、アノード加湿器を 90°C 、カソード加湿器を 50°C に温度調節した。アノード側に燃料として水素を流量 1 L/分 で供給し、カソード側に酸化剤として空

10

20

30

40

50

気を流量 2 L / 分で供給し、常圧環境下で、単セルにおける電流 電圧特性を測定した。得られた電流 電圧特性曲線から 0 . 7 5 V における電流密度を算出し、測定結果を表 2 に示した。当該電流密度が大きいほど、M E A における触媒発電能が高いことを示す。

【 0 2 5 1 】

[参考例 1] 単セル評価用アノード電極の作製 (その 1)

1 . アノード用触媒インクの調製

P t 担持カーボン (T E C 1 0 E 7 0 T P M 、田中貴金属工業製) 0 . 6 g を純水 5 0 m l に加え、さらにプロトン伝導性材料 (N A F I O N (登録商標) ; 0 . 2 5 g) を含有する水溶液 (N A F I O N 5 % 水溶液、和光純薬工業製) 5 g を入れて、超音波分散機 (U T - 1 0 6 H 型シャープマニファクチャリングシステム社製) で 1 時間混合することにより、アノード用触媒インク (1) を調製した。

10

【 0 2 5 2 】

2 . アノード触媒層を有する電極の作製

ガス拡散層 (カーボンペーパー T G P - H - 0 6 0 、東レ社製) を、アセトンに 3 0 秒間浸漬し、脱脂を行った。乾燥後、1 0 % のポリテトラフルオロエチレン (以下「 P T F E 」とも記す。) 水溶液に 3 0 秒間浸漬した。室温乾燥後、3 5 0 ° 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 P T F E を分散させ、撥水性を持たせたガス拡散層を得た。

【 0 2 5 3 】

次に、5 c m × 5 c m の大きさとした前記ガス拡散層の表面に、自動スプレー塗布装置 (サンエイテック社製) により、8 0 ° C で、上記 1 で調製したアノード用触媒インク (1) を塗布した。繰り返しスプレー塗布することにより、単位面積あたりの P t 量が 1 m g / c m ² のアノード触媒層 (1) を有する電極を作製した。

20

【 0 2 5 4 】

[参考例 2] 単セル評価用アノード電極の作製 (その 2)

P t 担持カーボン (T E C 1 0 E 7 0 T P M) の代わりに白金 - ルテニウム担持カーボン (T E C 6 1 E 5 4 D M 、田中貴金属工業製) を用いたことを除き、参考例 1 と同様の操作によりアノード用触媒インク (1 1) の調製、および、アノード触媒層 (1 1) を有する電極の作製を行った。

【 0 2 5 5 】

[実施例 1]

1 . 触媒担体 (T i C N O) の製造

まず母液として、グリシン 1 0 . 0 4 3 g を蒸留水 1 2 0 m l に溶解させる。

【 0 2 5 6 】

式液として、アセチルアセトン 5 . 1 1 8 m l に氷浴しながら、チタンテトライソプロポキシド 1 0 m l をゆっくり滴下する。さらに、酢酸 1 6 m l を加える。

【 0 2 5 7 】

式液を母液に沈殿物が生成しないように加える。その後、式液の入っていた容器を酢酸 1 6 m l で洗浄し、その洗浄液も母液に加える。

【 0 2 5 8 】

上記澄明な溶液をエバポレーターを用い、乾固することにより、1 4 . 2 g の前駆体を得た。

40

【 0 2 5 9 】

得られた前駆体 1 . 0 g を 4 容量 % 水素 / 窒素雰囲気中、8 9 0 ° C で 1 5 分熱処理することにより、T i C N O (以下「担体 (1) 」とも記す。) を 0 . 2 9 g 得た。

【 0 2 6 0 】

図 1 に担体 (1) の粉末 X 線回折スペクトルを示すとともに、表 1 に、担体 (1) を構成する構成元素の組成および、担体 (1) の比表面積を示す。

【 0 2 6 1 】

2 . 5 w t % P t 担持 T i C N O の製造

50

蒸留水 100 ml に担体 (1) を 950 mg 加え、超音波洗浄機で 30 分間振とうさせた。この懸濁液をホットプレートで攪拌しながら、液温を 80 に維持し、炭酸ナトリウム (和光純薬製) を 172 mg 加えた。

【0262】

予め、蒸留水 50 ml に塩化白金酸・6水和物 (和光純薬製) を 133 mg (白金 50 mg 相当) 溶解させた溶液を作製した。この溶液を、前記懸濁液に 30 分かけて加えた (液温は 80 に維持)。その後、液温 80 で 2 時間攪拌した。

【0263】

次に、37%ホルムアルデヒド水溶液 (和光純薬製) 5.0 ml を上記懸濁液に 5 分かけて加えた。その後、液温 80 で 1 時間攪拌した。

10

【0264】

反応終了後、上記懸濁液を冷却し、ろ過した。

【0265】

得られた粉末を 4 容量%水素/窒素雰囲気中、800 で 1 時間熱処理することにより、複合触媒として、5 wt% Pt 担持 TiCN (以下「触媒 (1)」とも記す。) を 903 mg 得た。表 2 に、触媒 (1) の比表面積を示す。

【0266】

3. ハーフセル評価

(1) 燃料電池用電極の製造

触媒 (1) 0.095 g とカーボン (キャボット社製 XC-72) 0.005 g とを、イソプロピルアルコール：純水 = 2 : 1 の質量比で混合した溶液 10 g に入れ、超音波で攪拌、懸濁して混合した。この混合物をグラッシーカーボン電極 (東海カーボン社製、直径：5.2 mm) に塗布し、120 で 1 時間乾燥し、カーボン電極表面に 1.0 mg の燃料電池触媒層を形成した。さらに、NAFION (登録商標) (デュボン社 5% NAFION (登録商標) 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。

20

【0267】

(2) 酸素還元能の評価

作製した燃料電池用電極 (1) を、酸素雰囲気および窒素雰囲気中、0.5 mol/dm³ の硫酸溶液中、30 の温度で、5 mV/秒の電位走査速度で分極し、電流 - 電圧特性を測定した。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。

30

【0268】

得られた電流 - 電圧特性曲線から酸素還元開始電位および 0.90 V における電流密度を算出した。ここで、酸素雰囲気での還元電流と窒素雰囲気での還元電流とに 0.2 μ A/cm² 以上差が現れ始める電位を酸素還元開始電位とした。また、0.9 V (vs. RHE) における、酸素雰囲気での還元電流と窒素雰囲気での還元電流との差を算出し、電極面積で除した値を酸素還元電流密度 (mA/cm²) とした。

【0269】

酸素還元開始電位および酸素還元電流密度により、作製した燃料電池用電極 (1) の触媒能を評価した。測定結果を表 2 に示す。ここで、酸素還元開始電位が高いほど、酸素還元電流密度が大きいほど、燃料電池用電極における触媒の触媒能、具体的には、酸素還元触媒能が高いことを示す。

40

【0270】

図 4 に、上記測定により得られた電流 - 電圧特性曲線を示す。

【0271】

実施例 1 で作製した触媒 (1) は、酸素還元開始電位が 1.03 V (vs. RHE)、0.9 V (vs. RHE) における酸素還元電流密度が 0.70 mA/cm² であった。

【0272】

4. 単セル評価

イソプロピルアルコール (和光純薬工業製) 25 ml とイオン交換水 25 ml の混合溶

50

媒に、触媒(1)を0.355gと、電子伝導性材料としてカーボンブラック(ケッチェンブラックEC300J、LION社製)を0.089gとを加え、さらにプロトン伝導性材料としてナフィオン(NAFION(登録商標))の5%水溶液(和光純薬工業製)を5.325g加え、超音波分散機(UT-106H型シャープマニファクチャリングシステム社製)で1時間混合することにより、カソード用触媒インク(1)を調製した。

【0273】

ガス拡散層(カーボンペーパー(GDL24BC、SGLカーボングループ社製))(以下「GDL」とも記す。)を5cm×5cmの大きさとしたものの表面に、自動スプレー塗布装置(サンエイテック社製)により、80℃で、上記カソード用触媒インクを塗布し、カソード触媒層をGDL表面に有する電極(1)(以下「カソード(1)」ともいう。)を作製した。触媒インクの塗布は、電極1cm²あたりの貴金属重量が0.1mgとなるようにした。

10

【0274】

電解質膜としてナフィオン(NAFION(登録商標))膜(N-212、DuPont社製)を、カソード極として上記カソード(1)を、アノード極として上記参考例1で作製したアノード触媒層(1)を有する電極(以下「アノード(1)」ともいう。)をそれぞれ準備した。前記カソードと前記アノードとの間に前記電解質膜を配置した燃料電池用膜電極接合体(1)(以下「MEA(1)」ともいう。)を以下のように作製した。

【0275】

前記電解質膜を前記カソード(1)および前記アノード(1)で挟み、カソード触媒層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3MPaで6分間かけてこれらを熱圧着し、MEAを作製した。

20

【0276】

上記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(4N)になるように締め付けて、固体高分子型燃料電池の単セル(1)(以下「単セル(1)」ともいう。)(セル面積:25cm²)を作製した。

【0277】

上記単セル(1)を90℃、アノード加湿器を90℃、カソード加湿器を50℃に温度調節した。アノード側に燃料として水素を流量1L/分で供給し、カソード側に酸化剤として空気を流量2L/分で供給し、常圧環境下で、単セルにおける電流-電圧特性を測定した。得られた電流-電圧特性曲線から0.75Vにおける電流密度を算出し、測定結果を表2に示した。当該電流密度が大きいほど、MEAにおける触媒発電能が高いことを示す。

30

【0278】

[実施例2]

1. 2.5wt%Pt担持TiCNOの製造

実施例1と同様の操作により得られたTiCNO(担体(1))を975mg、炭酸ナトリウムを86mg、塩化白金酸・6水和物を67mg(白金25mg相当)用いたことを除き、実施例1と同様の操作により、複合触媒として、2.5wt%Pt担持TiCNO(以下「触媒(2)」とも記す。)を884mg得た。表2に、触媒(2)の比表面積を示す。

40

【0279】

2. ハーフセル評価

触媒(1)の代わりに触媒(2)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作により燃料電池用電極(2)を得、燃料電池用電極(1)の代わりに燃料電池用電極(2)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作を行うことにより電流-電圧特性を測定した。

【0280】

得られた電流-電圧特性曲線から酸素還元開始電位および0.90Vにおける電流密度を算出した。測定結果を表2に示す。

50

【0281】

図5に、上記測定により得られた電流 - 電位曲線を示す。

【0282】

実施例2で作製した触媒(2)は、酸素還元開始電位が1.01V(vs. RHE)、0.9V(vs. RHE)における酸素還元電流密度が0.34mA/cm²であった。

【0283】

3. 単セル評価

触媒(1)の代わりに触媒(2)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作によりカソード用触媒インク(2)の調製、カソード(2)の作製、MEA(2)の作製、単セル(2)の作製を行い、電流 - 電圧特性を測定した。得られた電流 - 電圧特性曲線から0.75Vにおける電流密度を算出した。測定結果を表2に示した。

10

【0284】

[実施例3]

1. 触媒担体(TiFeCNO)の製造

溶液に酢酸鉄(II)0.5818gを加えたことを除き、実施例1と同様の操作により合成し、14.8gの前駆体を得た。

【0285】

得られた前駆体1.0gを4容量%水素/窒素雰囲気中、890℃で15分熱処理することにより、TiFeCNO(以下「担体(2)」とも記す。)を0.28g得た。

【0286】

図2に担体(2)の粉末X線回折スペクトルを示すとともに、表1に、担体(2)を構成する構成元素の組成および、担体(2)の比表面積を示す。

20

【0287】

2. 20wt%Pt担持TiFeCNOの製造

TiFeCNO(担体(2))を800mg、炭酸ナトリウムを688mg、塩化白金酸・6水和物を536mg(白金200mg相当)用いたことを除き、実施例1と同様の操作により20wt%Pt担持TiFeCNO(以下「触媒(3)」とも記す。)を909mg得た。表2に、触媒(3)の比表面積を示す。

【0288】

3. ハーフセル評価

触媒(1)の代わりに触媒(3)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作により燃料電池用電極(3)を得、燃料電池用電極(1)の代わりに燃料電池用電極(3)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作を行うことにより電流 - 電圧特性を測定した。

30

【0289】

得られた電流 - 電圧特性曲線から酸素還元開始電位および0.90Vにおける電流密度を算出した。測定結果を表2に示す。

【0290】

図6に、上記測定により得られた電流 - 電位曲線を示す。

【0291】

実施例3で作製した触媒(3)は、酸素還元開始電位が1.06V(vs. RHE)、0.9V(vs. RHE)における酸素還元電流密度が1.55mA/cm²であった。

40

【0292】

4. 単セル評価

触媒(1)の代わりに触媒(3)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作によりカソード用触媒インク(3)の調製、カソード(3)の作製、MEA(3)の作製、単セル(3)の作製を行い、電流 - 電圧特性を測定した。得られた電流 - 電圧特性曲線から0.75Vにおける電流密度を算出し、測定結果を表2に示した。

【0293】

[実施例4]

1. 15wt%Pt担持TiFeCNOの製造

50

実施例 3 と同様の操作により得られた T i F e C N O (担体 (2)) を 8 5 0 m g、炭酸ナトリウムを 5 1 6 m g、塩化白金酸・6水和物を 4 0 2 m g (白金 1 5 0 m g 相当) 用いたことを除き、実施例 1 と同様の操作により 1 5 w t % P t 担持 T i F e C N O (以下「触媒 (4)」) とともに記す。) を 8 7 8 m g 得た。表 2 に、触媒 (4) の比表面積を示す。

【 0 2 9 4 】

2 . ハーフセル評価

触媒 (1) の代わりに触媒 (4) を用いたことを除き、実施例 1 と同様の操作により燃料電池用電極 (4) を得、燃料電池用電極 (1) の代わりに燃料電池用電極 (4) を用いたことを除き、実施例 1 と同様の操作を行うことにより電流 - 電圧特性を測定した。

10

【 0 2 9 5 】

得られた電流 - 電圧特性曲線から酸素還元開始電位および 0 . 9 0 V における電流密度を算出した。測定結果を表 2 に示す。

【 0 2 9 6 】

図 7 に、上記測定により得られた電流 - 電位曲線を示す。

【 0 2 9 7 】

実施例 4 で作製した触媒 (4) は、酸素還元開始電位が 1 . 0 6 V (v s . R H E)、0 . 9 V (v s . R H E) における酸素還元電流密度が 1 . 4 9 m A / c m²であった。

【 0 2 9 8 】

3 . 単セル評価

20

触媒 (1) の代わりに触媒 (4) を用いたことを除き、実施例 1 と同様の操作によりカソード用触媒インク (4) の調製、カソード (4) の作製、M E A (4) の作製、単セル (4) の作製を行い、電流 - 電圧特性を測定した。得られた電流 - 電圧特性曲線から 0 . 7 5 V における電流密度を算出し、測定結果を表 2 に示した。

【 0 2 9 9 】

[実施例 5]

1 . 1 0 w t % P t 担持 T i F e C N O の製造

実施例 3 と同様の操作により得られた T i F e C N O (担体 (2)) を 9 0 0 m g、炭酸ナトリウムを 3 4 4 m g、塩化白金酸・6水和物を 2 6 8 m g (白金 1 0 0 m g 相当) 用いたことを除き、実施例 1 と同様の操作により 1 5 w t % P t 担持 T i F e C N O (以下「触媒 (5)」) とともに記す。) を 8 8 2 m g 得た。表 2 に、触媒 (5) の比表面積を示す。

30

【 0 3 0 0 】

2 . ハーフセル評価

触媒 (1) の代わりに触媒 (5) を用いたことを除き、実施例 1 と同様の操作により燃料電池用電極 (5) を得、燃料電池用電極 (1) の代わりに燃料電池用電極 (5) を用いたことを除き、実施例 1 と同様の操作を行うことにより電流 - 電圧特性を測定した。

【 0 3 0 1 】

得られた電流 - 電圧特性曲線から酸素還元開始電位および 0 . 9 0 V における電流密度を算出した。測定結果を表 2 に示す。

40

【 0 3 0 2 】

図 8 に、上記測定により得られた電流 - 電位曲線を示す。

【 0 3 0 3 】

実施例 5 で作製した触媒 (5) は、酸素還元開始電位が 1 . 0 6 V (v s . R H E)、0 . 9 V (v s . R H E) における酸素還元電流密度が 1 . 4 7 m A / c m²であった。

【 0 3 0 4 】

3 . 単セル評価

触媒 (1) の代わりに触媒 (5) を用いたことを除き、実施例 1 と同様の操作によりカソード用触媒インク (5) の調製、カソード (5) の作製、M E A (5) の作製、単セル (5) の作製を行い、電流 - 電圧特性を測定した。得られた電流 - 電圧特性曲線から 0 .

50

7.5 Vにおける電流密度を算出し、測定結果を表2に示した。

【0305】

[実施例6]

1. 5 wt% Pt担持TiFeCNOの製造

担体(1)の代わりに担体(2)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作により5 wt% Pt担持TiFeCNO(以下「触媒(6)」)とも記す。)を870 mg得た。表2に、触媒(6)の比表面積を示す。

【0306】

2. ハーフセル評価

触媒(1)の代わりに触媒(6)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作により燃料電池用電極(6)を得、燃料電池用電極(1)の代わりに燃料電池用電極(6)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作を行うことにより電流-電圧特性を測定した。

【0307】

得られた電流-電圧特性曲線から酸素還元開始電位および0.90 Vにおける電流密度を算出した。測定結果を表2に示す。

【0308】

図9に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

【0309】

実施例6で作製した触媒(6)は、酸素還元開始電位が1.05 V(vs. RHE)、0.9 V(vs. RHE)における酸素還元電流密度が1.38 mA/cm²であった。

【0310】

3. 単セル評価

触媒(1)の代わりに触媒(6)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作によりカソード用触媒インク(6)の調製、カソード(6)の作製、MEA(6)の作製、単セル(6)の作製を行い、電流-電圧特性を測定した。得られた電流-電圧特性曲線から0.75 Vにおける電流密度を算出した。測定結果を表2に示した。

【0311】

[実施例7]

1. 2.5 wt% Pt担持TiFeCNOの製造

実施例3と同様の操作により得られたTiFeCNO(担体(2))を975 mg、炭酸ナトリウムを86 mg、塩化白金酸・6水和物を67 mg(白金25 mg相当)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作により2.5 wt% Pt担持TiFeCNO(以下「触媒(7)」)とも記す。)を895 mg得た。表2に、触媒(7)の比表面積を示す。

【0312】

2. ハーフセル評価

触媒(1)の代わりに触媒(7)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作により燃料電池用電極(7)を得、燃料電池用電極(1)の代わりに燃料電池用電極(7)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作を行うことにより電流-電圧特性を測定した。

【0313】

得られた電流-電圧特性曲線から酸素還元開始電位および0.90 Vにおける電流密度を算出した。測定結果を表2に示す。

【0314】

図10に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

【0315】

実施例7で作製した触媒(7)は、酸素還元開始電位が1.01 V(vs. RHE)、0.9 V(vs. RHE)における酸素還元電流密度が0.45 mA/cm²であった。

【0316】

3. 単セル評価

触媒(1)の代わりに触媒(7)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作によりカソード用触媒インク(7)の調製、カソード(7)の作製、MEA(7)の作製、単セル

10

20

30

40

50

(7)の作製を行い、電流 - 電圧特性を測定した。得られた電流 - 電圧特性曲線から 0.75 Vにおける電流密度を算出した。測定結果を表 2 に示した。

【0317】

[実施例 8]

1. 触媒担体 (NbFeCNO) の製造

堊液にチタントetraイソプロポキシドの代わりにニオブ (V) エトキシド (和光純薬製) を 8.494 ml 加えたことを除き、実施例 3 と同様の操作により合成し、16.3 g の前駆体を得た。

【0318】

得られた前駆体 1.0 g を 4 容量% 水素 / 窒素雰囲気中、890 °C で 15 分熱処理することにより、NbFeCNO (以下「担体 (3)」とも記す。) を 0.37 g 得た。

10

【0319】

表 1 に、担体 (3) を構成する構成元素の組成および、担体 (3) の比表面積を示す。

【0320】

2. 2.5 wt% Pt 担持 NbFeCNO の製造

担体 (1) の代わりに担体 (3) を用いたことを除き、実施例 2 と同様の操作により 2.5 wt% Pt 担持 NbFeCNO (以下「触媒 (8)」とも記す。) を 895 mg 得た。表 2 に、触媒 (8) の比表面積を示す。

【0321】

3. ハーフセル評価

20

触媒 (1) の代わりに触媒 (8) を用いたことを除き、実施例 1 と同様の操作により燃料電池用電極 (8) を得、燃料電池用電極 (1) の代わりに燃料電池用電極 (8) を用いたことを除き、実施例 1 と同様の操作を行うことにより電流 - 電圧特性を測定した。

【0322】

得られた電流 - 電圧特性曲線から酸素還元開始電位および 0.90 V における電流密度を算出した。測定結果を表 2 に示す。

【0323】

図 11 に、上記測定により得られた電流 - 電位曲線を示す。

【0324】

実施例 8 で作製した触媒 (8) は、酸素還元開始電位が 1.03 V (vs. RHE)、0.9 V (vs. RHE) における酸素還元電流密度が 0.42 mA/cm² であった。

30

【0325】

4. 単セル評価

触媒 (1) の代わりに触媒 (8) を用いたことを除き、実施例 1 と同様の操作によりカソード用触媒インク (8) の調製、カソード (8) の作製、MEA (8) の作製、単セル (8) の作製を行い、電流 - 電圧特性を測定した。得られた電流 - 電圧特性曲線から 0.75 V における電流密度を算出し、測定結果を表 2 に示した。

【0326】

[実施例 9]

1. 触媒担体 (ZrFeCNO) の製造

40

堊液にチタントetraイソプロポキシドの代わりに 85% ジルコニウム (IV) ブトキシド 1-ブタノール溶液 (和光純薬製) を 8.280 ml 加えたことを除き、実施例 3 と同様の操作により合成し、15.7 g の前駆体を得た。

【0327】

得られた前駆体 1.0 g を 4 容量% 水素 / 窒素雰囲気中、890 °C で 15 分熱処理することにより、ZrFeCNO (以下「担体 (4)」とも記す。) を 0.35 g 得た。

【0328】

表 1 に、担体 (4) を構成する構成元素の組成および、担体 (4) の比表面積を示す。

【0329】

2. 2.5 wt% Pt 担持 ZrFeCNO の製造

50

担体(1)の代わりに担体(4)を用いたことを除き、実施例2と同様の操作により2.5wt%Pt担持ZrFeCNOを886g(以下「触媒(9)」とも記す。)を得た。表2に、触媒(9)の比表面積を示す。

【0330】

3. ハーフセル評価

触媒(1)の代わりに触媒(9)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作により燃料電池用電極(9)を得、燃料電池用電極(1)の代わりに燃料電池用電極(9)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作を行うことにより電流-電圧特性を測定した。

【0331】

得られた電流-電圧特性曲線から酸素還元開始電位および0.90Vにおける電流密度を算出した。測定結果を表2に示す。

10

【0332】

図12に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

【0333】

実施例9で作製した触媒(9)は、酸素還元開始電位が1.02V(vs.RHE)、0.9V(vs.RHE)における酸素還元電流密度が0.48mA/cm²であった。

【0334】

4. 単セル評価

触媒(1)の代わりに触媒(9)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作によりカソード用触媒インク(9)の調製、カソード(9)の作製、MEA(9)の作製、単セル(9)の作製を行い、電流-電圧特性を測定した。得られた電流-電圧特性曲線から0.75Vにおける電流密度を算出し、測定結果を表2に示した。

20

【0335】

[実施例10]

1. 触媒担体(TaFeCNO)の製造

壺液にチタントライソプロポキシドの代わりにタンタル(V)エトキシド(和光純薬製)を6.653ml加えたことを除き、実施例3と同様の操作により合成し、18.7gの前駆体を得た。

【0336】

得られた前駆体1.0gを4容量%水素/窒素雰囲気中、890℃で15分熱処理することにより、TaFeCNO(以下「担体(5)」とも記す。)を0.44g得た。

30

【0337】

表1に、担体(5)を構成する構成元素の組成および、担体(5)の比表面積を示す。

【0338】

2. 2.5wt%Pt担持TaFeCNOの製造

担体(1)の代わりに担体(5)を用いたことを除き、実施例2と同様の操作により2.5wt%Pt担持TaFeCNOを898mg(以下「触媒(10)」とも記す。)を得た。表2に、触媒(10)の比表面積を示す。

【0339】

3. ハーフセル評価

触媒(1)の代わりに触媒(10)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作により燃料電池用電極(10)を得、燃料電池用電極(1)の代わりに燃料電池用電極(10)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作を行うことにより電流-電圧特性を測定した。

40

【0340】

得られた電流-電圧特性曲線から酸素還元開始電位および0.90Vにおける電流密度を算出した。測定結果を表2に示す。

【0341】

図13に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

【0342】

50

実施例10で作製した触媒(10)は、酸素還元開始電位が1.00V(vs. RHE)、0.9V(vs. RHE)における酸素還元電流密度が0.43mA/cm²であった。

【0343】

4. 単セル評価

触媒(1)の代わりに触媒(10)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作によりカソード用触媒インク(10)の調製、カソード(10)の作製、MEA(10)の作製、単セル(10)の作製を行い、電流-電圧特性を測定した。得られた電流-電圧特性曲線から0.75Vにおける電流密度を算出し、測定結果を表2に示した。

【0344】

[実施例11]

1. 5wt%Pd担持TiFeCNOの製造

蒸留水150mlにTiFeCNO(担体(2))を612mg加え、超音波洗浄機で30分間振とうさせた。この懸濁液をホットプレートで攪拌しながら、液温を80℃に維持した。

【0345】

この懸濁液とは別に、予め、蒸留水52mlにテトラアンミンパラジウム(II)塩化物(和光純薬工業製)を529.2mg(パラジウム32.3mg相当)溶解させた溶液を作製した。

【0346】

そして、この溶液を、前記懸濁液に30分かけて加えた(液温は80℃に維持)。その後、液温80℃で2時間攪拌した。

【0347】

次に、1Mの水酸化ナトリウムを上記懸濁液のpHが11になるまでゆっくり加えた後、この懸濁液に、1Mの水素化ホウ素ナトリウムを上記金属成分(すなわち、テトラアンミンパラジウム(II)塩化物)が充分還元される量(水素化ホウ素ナトリウムと上記金属成分との比率が、金属モル比で10:1以上)ゆっくり加えた。その後、液温80℃で1時間攪拌する。反応終了後、上記懸濁液を冷却し、ろ過する。

【0348】

得られた粉末を4容量%水素/窒素雰囲気中、300℃で1時間熱処理することにより、複合触媒として、5wt%Pd担持TiFeCNO(以下「触媒(11)」)とも記す。)を644mg得た。表3に、触媒(11)の比表面積を示す。

【0349】

2. 単セル評価

イソプロピルアルコール(和光純薬工業製)25mlとイオン交換水25mlの混合溶媒に、触媒(11)を0.355gと、電子伝導性材料としてカーボンブラック(ケッチェンブラックEC300J、LION社製)を0.089gとを加え、さらにプロトン伝導性材料としてナフィオン(NAFION(登録商標))の5%水溶液(和光純薬工業製)を5.325g加え、超音波分散機(UT-106H型シャープマニファクチャリングシステム社製)で1時間混合することにより、カソード用触媒インク(11)を調製した。

【0350】

ガス拡散層(カーボンペーパー(GDL24BC、SGLカーボングループ社製))(以下「GDL」とも記す。)を5cm×5cmの大きさとしたものの表面に、自動スプレー塗布装置(サンエイテック社製)により、80℃で、上記カソード用触媒インクを塗布し、カソード触媒層をGDL表面に有する電極(11)(以下「カソード(11)」)ともいう。)を作製した。触媒インクの塗布は、電極1cm²あたりの貴金属重量が0.1mgとなるようにした。

【0351】

電解質膜としてナフィオン(NAFION(登録商標))膜(N-212、DuPont

10

20

30

40

50

t社製)を、カソード極として上記カソード(11)を、アノード極として参考例2で作製したアノード触媒層(11)を有する電極(以下「アノード(11)」ともいう。)をそれぞれ準備した。前記カソードと前記アノードとの間に前記電解質膜を配置した燃料電池用膜電極接合体(11)(以下「MEA(11)」ともいう。)を以下のように作製した。

【0352】

前記電解質膜を前記カソード(11)および前記アノード(11)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して、単セル(11)以下「単セル(11)」ともいう。)(セル面積: 5 cm^2)を製作した。

【0353】

上記単セル(11)を60、アノードに 5 mol/dm^3 のメタノールを 1 ml/分 で供給した。カソード側に酸化剤として酸素を流量 400 ml/分 で供給し、常圧環境下で、単セルにおける電流-電圧特性を測定した。得られた電流-電圧特性曲線から 0.30 V における電流密度を算出した。測定結果を表3に示した。

【0354】

[実施例12]

1. $5\text{ wt}\%$ Pd-Pt担持TiFeCNOの製造

蒸留水 150 ml にTiFeCNO(担体(2))を 612 mg 加え、超音波洗浄機で30分間振とうさせた。この懸濁液をホットプレートで攪拌しながら、液温を 80 に維持した。

【0355】

この懸濁液とは別に、予め、蒸留水 52 ml にテトラアンミンパラジウム(II)塩化物(和光純薬工業製)を 353.3 mg (パラジウム 21.5 mg 相当)と塩化白金酸・6水和物(和光純薬工業製) 28.4 mg (白金 10.7 mg 相当)とを溶解させた溶液を作製した。

【0356】

そして、この溶液を、前記懸濁液に30分かけて加えた(液温は 80 に維持)。その後、液温 80 で2時間攪拌した。

【0357】

次に、 1 M の水酸化ナトリウムを上記懸濁液のpHが 11 になるまでゆっくり加えた後、この懸濁液に、 1 M の水素化ホウ素ナトリウムを上記金属成分(すなわち、テトラアンミンパラジウム(II)塩化物および塩化白金酸・6水和物)が充分還元される量(水素化ホウ素ナトリウムと上記金属成分との比率が、金属モル比で $10:1$ 以上)ゆっくり加えた。その後、液温 80 で1時間攪拌する。反応終了後、上記懸濁液を冷却し、ろ過する。

【0358】

得られた粉末を4容量%水素/窒素雰囲気中、 300 で1時間熱処理することにより、複合触媒として、 $5\text{ wt}\%$ Pd-Pt合金担持TiFeCNO(以下「触媒(12)」とも記す。)を 644 mg 得た。表3に、触媒(12)の比表面積を示す。

【0359】

2. 単セル評価

触媒(1)の代わりに触媒(12)を用いたことを除き、実施例11と同様の操作によりカソード用触媒インク(12)の調製、カソード(12)の作製、MEA(12)の作製、単セル(12)の作製を行い、電流-電圧特性を測定した。

【0360】

得られた電流-電圧特性曲線から酸素還元開始電位および 0.30 V における電流密度を算出した。測定結果を表3に示す。

【0361】

[実施例13]

1. $5\text{ wt}\%$ Pt担持TiFeCNOの製造

蒸留水 150 ml にTiFeCNO(担体(2))を 612 mg 加え、超音波洗浄機で

10

20

30

40

50

30分間振とうさせた。この懸濁液をホットプレートで攪拌しながら、液温を80℃に維持した。

【0362】

この懸濁液とは別に、予め、蒸留水52mlに塩化白金酸・6水和物（和光純薬工業製）85.5mg（白金32.2mg相当）を溶解させた溶液を作製した。

【0363】

そして、この溶液を、前記懸濁液に30分かけて加えた（液温は80℃に維持）。その後、液温80℃で2時間攪拌した。

【0364】

次に、1Mの水酸化ナトリウムを上記懸濁液のpHが11になるまでゆっくり加えた後、この懸濁液に、1Mの水素化ホウ素ナトリウムを上記金属成分（すなわち、塩化白金酸・6水和物）が充分還元される量（水素化ホウ素ナトリウムと上記金属成分との比率が、金属モル比で10：1以上）をゆっくり加えた。その後、液温80℃で1時間攪拌する。反応終了後、上記懸濁液を冷却し、ろ過する。

【0365】

得られた粉末を4容量%水素/窒素雰囲気中、300℃で1時間熱処理することにより、複合触媒として、5wt%Pt担持TiFeCNO（以下「触媒（13）」とも記す。）を644mg得た。表3に、触媒（13）の比表面積を示す。

【0366】

2. 単セル評価

触媒（1）の代わりに触媒（13）を用いたことを除き、実施例11と同様の操作によりカソード用触媒インク（13）の調製、カソード（13）の作製、MEA（13）の作製、単セル（13）の作製を行い、電流-電圧特性を測定した。

【0367】

得られた電流-電圧特性曲線から酸素還元開始電位および0.30Vにおける電流密度を算出した。測定結果を表3に示す。

【0368】

[比較例1]

1. ハーフセル評価

(1) 燃料電池用電極の製造

67.4%Pt/C（TEC10E70TPM、田中貴金属工業製）（以下「触媒（14）」とも記す。）0.095gとカーボン（キャボット社製XC-72）0.005gとを、イソプロピルアルコール：純水=2：1の質量比で混合した溶液10gに入れ、超音波で攪拌、懸濁して混合した。この混合物をグラッシーカーボン電極（東海カーボン社製、直径：5.2mm）に塗布し、120℃で1時間乾燥し、Pt単体に換算したときのPt量が実施例1の5wt%Pt/TiCNOおよび実施例6の5wt%Pt/TiFeCNOを用いて作成した燃料電池用電極（1）および（6）と等量となるように触媒層をカーボン電極表面に0.070mg形成した。さらに、NAFION（登録商標）（デュポン社5%NAFION（登録商標）溶液（DE521））を10倍にイソプロピルアルコールで希釈したものの0.71μlを塗布し、120℃で1時間乾燥し、燃料電池用電極（11）を得た。

【0369】

(2) 酸素還元能の評価

実施例1と同様の操作を行うことにより電流-電圧特性を測定した。

【0370】

得られた電流-電圧特性曲線から酸素還元開始電位および0.90Vにおける電流密度を算出した。測定結果を表2に示す。

【0371】

図14に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

【0372】

10

20

30

40

50

比較例 1 の触媒 (1 4) は、酸素還元開始電位が 1.05 V (vs. RHE) 、 0.9 V (vs. RHE) における酸素還元電流密度が 0.50 mA/cm^2 であった。

【 0 3 7 3 】

3. 単セル評価

触媒 (1) の代わりに触媒 (1 4) を用いたことを除き、実施例 1 と同様の操作によりカソード用触媒インク (1 4) の調製、カソード (1 4) の作製、MEA (1 4) の作製、単セル (1 4) の作製を行い、電流 - 電圧特性を測定した。得られた電流 - 電圧特性曲線から 0.75 V における電流密度を算出し、測定結果を表 2 に示した。

【 0 3 7 4 】

[比較例 2]

1. ハーフセル評価

(1) 燃料電池用電極の製造

67.4 \% Pt/C (TEC 1 0 E 7 0 T P M、田中貴金属工業製) (触媒 (1 4)) を、Pt 単体に換算したときの Pt 量が実施例 2 の $2.5 \text{ wt \% Pt/TiCNO}$ および実施例 7 ~ 1 0 の $2.5 \text{ wt \% Pt/TiFeCNO}$ 、 $2.5 \text{ wt \% Pt/NbFeCNO}$ 、 $2.5 \text{ wt \% Pt/ZrFeCNO}$ および $2.5 \text{ wt \% Pt/TaFeCNO}$ を用いて作成した燃料電池用電極 (2) および (7) ~ (1 0) と等量となるように触媒層をカーボン電極表面に 0.035 mg 形成させたことを除き、比較例 1 と同様の操作を行うことにより燃料電池用電極 (1 2) を得た。

【 0 3 7 5 】

(2) 酸素還元能の評価

実施例 1 と同様の操作を行うことにより電流 - 電圧特性を測定した。

【 0 3 7 6 】

得られた電流 - 電圧特性曲線から酸素還元開始電位および 0.90 V における電流密度を算出し、測定結果を表 2 に示す。

【 0 3 7 7 】

図 1 5 に、上記測定により得られた電流 - 電位曲線を示す。

【 0 3 7 8 】

比較例 2 の触媒 (1 4) は、酸素還元開始電位が 1.02 V (vs. RHE) 、 0.9 V (vs. RHE) における酸素還元電流密度が 0.34 mA/cm^2 であった。

【 0 3 7 9 】

[比較例 3]

1. 触媒担体 (TiCNO) の製造

下記の通り、本発明の製造方法とは異なる方法 (以下「固相」と記す。) で、担体となる熱処理物を得た。

【 0 3 8 0 】

炭化チタン 5.10 g 、酸化チタン 0.80 g 、窒化チタン 0.31 g をよく混合して、窒素雰囲気中、 1800 で 3 時間熱処理することにより、炭窒化チタン 5.73 g を得た。

【 0 3 8 1 】

得られた炭窒化チタン 1.00 g を、1 容量 % 酸素 / 4 容量 % 水素 / 窒素雰囲気下、 1000 で 1 0 時間熱処理することにより、TiCNO (以下「担体 (6) 」とも記す。) が 1.31 g 得られた。

【 0 3 8 2 】

図 3 に担体 (6) の粉末 X 線回折スペクトルを示す。

【 0 3 8 3 】

2. 5 wt \% Pt 担持 TiCNO の製造

担体 (1) の代わりに担体 (6) を用いたことを除き、実施例 1 と同様の操作により、複合触媒として、 5 wt \% Pt 担持 TiCNO (以下「触媒 (1 5) 」とも記す。) を 845 mg 得た。表 2 に、触媒 (1 5) の比表面積を示す。

10

20

30

40

50

【0384】

3. ハーフセル評価

触媒(1)の代わりに触媒(15)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作により燃料電池用電極(13)を得、実施例1と同様の操作を行うことにより電流-電圧特性を測定した。

【0385】

得られた電流-電圧特性曲線から酸素還元開始電位および0.90Vにおける電流密度を算出した。測定結果を表2に示す。

【0386】

図16に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

10

【0387】

比較例3で作製した触媒(15)は、酸素還元開始電位が1.02V(vs. RHE)、0.9V(vs. RHE)における酸素還元電流密度が0.29mA/cm²であった。

【0388】

4. 単セル評価

触媒(1)の代わりに触媒(15)を用いたことを除き、実施例1と同様の操作によりカソード用触媒インク(15)の調製、カソード(15)の作製、MEA(15)の作製、単セル(15)の作製を行い、電流-電圧特性を測定した。得られた電流-電圧特性曲線から0.75Vにおける電流密度を算出し、測定結果を表2に示した。

20

【0389】

[比較例4]

1. 5wt%Pd担持カーボン(Pd/C)触媒の製造

蒸留水150mlにカーボンブラック(ケッチェンブラック・インターナショナル社製ケッチェンブラックEC300J)を612mg加え、超音波洗浄機で30分間振とうさせた。この懸濁液をホットプレートで攪拌しながら、液温を80℃に維持した。

【0390】

この懸濁液とは別に、予め、蒸留水52mlにテトラアンミンパラジウム(II)塩化物を529.2mg(パラジウム32.2mg相当)溶解させた溶液を作製した。

【0391】

そして、この溶液を、前記懸濁液に30分かけて加えた(液温は80℃に維持)。その後、液温80℃で2時間攪拌した。

30

【0392】

次に、1Mの水酸化ナトリウムを上記懸濁液のpHが11になるまでゆっくり加えた後、この懸濁液に、1Mの水素化ホウ素ナトリウムを上記金属成分(すなわち、テトラアンミンパラジウム(II)塩化物)が充分還元される量(水素化ホウ素ナトリウムと上記金属成分との比率が、金属モル比で10:1以上)ゆっくり加えた。その後、液温80℃で1時間攪拌する。反応終了後、上記懸濁液を冷却し、ろ過する。

【0393】

得られた粉末を4容量%水素/窒素雰囲気中、300℃で1時間熱処理することにより、5wt%Pd担持カーボン(Pd/C)触媒(以下「触媒(16)」とも記す。)を644mg得た。表3に、触媒(16)の比表面積を示す。

40

【0394】

2. 単セル評価

触媒(1)の代わりに触媒(16)を用いたことを除き、実施例11と同様の操作によりカソード用触媒インク(16)の調製、カソード(16)の作製、MEA(16)の作製、単セル(16)の作製を行い、電流-電圧特性を測定した。

【0395】

得られた電流-電圧特性曲線から酸素還元開始電位および0.30Vにおける電流密度を算出し、測定結果を表3に示す。

50

【0396】

[比較例5]

1. 5wt%Pt担持カーボン(Pt/C)触媒の製造

蒸留水150mlにカーボンブラック(ケッチェンブラック・インターナショナル社製ケッチェンブラックEC300J)を612mg加え、超音波洗浄機で30分間振とうさせた。この懸濁液をホットプレートで攪拌しながら、液温を80℃に維持した。

【0397】

この懸濁液とは別に、予め、蒸留水52mlに塩化白金酸・6水和物 84.5mg(白金 32.2mg相当)を溶解させた溶液を作製した。

【0398】

そして、この溶液を、前記懸濁液に30分かけて加えた(液温は80℃に維持)。その後、液温80℃で2時間攪拌した。

【0399】

次に、1Mの水酸化ナトリウムを上記懸濁液のpHが11になるまでゆっくり加えた後、この懸濁液に、1Mの水素化ホウ素ナトリウムを上記金属成分(すなわち、塩化白金酸・6水和物)が充分還元される量(水素化ホウ素ナトリウムと上記金属成分との比率が、金属モル比で10:1以上)ゆっくり加えた。その後、液温80℃で1時間攪拌する。反応終了後、上記懸濁液を冷却し、ろ過する。

【0400】

得られた粉末を4容量%水素/窒素雰囲気中、300℃で1時間熱処理することにより、5wt%Pt担持カーボン(Pt/C)触媒(以下「触媒(17)」とも記す。)を644mg得た。表3に、触媒(17)の比表面積を示す。

【0401】

2. 単セル評価

触媒(1)の代わりに触媒(17)を用いたことを除き、実施例11と同様の操作によりカソード用触媒インク(17)の調製、カソード(17)の作製、MEA(17)の作製、単セル(17)の作製を行い、電流-電圧特性を測定した。

【0402】

得られた電流-電圧特性曲線から酸素還元開始電位および0.30Vにおける電流密度を算出し、測定結果を表3に示す。

【0403】

下記表1、表2および表3に、上記各実施例および各比較例についての各種データを示す。

【0404】

【表1】

(表1)

担体	担体の合成法	担体の構成元素の組成(モル比)								担体の比表面積 /m ² ·g ⁻¹
		Ti	Nb	Zr	Ta	Fe	C	N	O	
(1)	液相	1.00					2.35	0.05	1.40	212
(2)		0.91				0.09	2.70	0.07	1.30	244
(3)			0.90			0.10	2.70	0.43	2.00	219
(4)				0.90		0.10	4.30	0.10	1.80	253
(5)					0.91	0.09	1.82	0.15	1.99	225
(6)	固相	1.00					0.13	0.03	1.74	11.7

【0405】

10

20

30

40

【表 2】

(表 2)

	担体	触媒	触媒中の Pt 含有量 / wt%	触媒の比表面積 / m ² · g ⁻¹	ハーフセル評価			単セル評価 (Pt;0.1mg/cm ²)	
					電極	酸素還元開始電位 / V	0.90Vにおける電流密度 / mA · cm ⁻²	単セル	0.75Vにおける電流密度 / A · cm ⁻²
実施例 1	(1)	(1)	5	196	(1)	1.03	0.70	(1)	0.173
実施例 2		(2)	2.5	205	(2)	1.01	0.34	(2)	0.163
実施例 3	(2)	(3)	20	204	(3)	1.06	1.55	(3)	0.256
実施例 4		(4)	15	210	(4)	1.06	1.49	(4)	0.243
実施例 5		(5)	10	222	(5)	1.06	1.47	(5)	0.307
実施例 6		(6)	5	230	(6)	1.05	1.38	(6)	0.209
実施例 7		(7)	2.5	237	(7)	1.01	0.45	(7)	0.180
実施例 8	(3)	(8)	2.5	208	(8)	1.03	0.42	(8)	0.168
実施例 9	(4)	(9)	2.5	244	(9)	1.02	0.48	(9)	0.182
実施例 10	(5)	(10)	2.5	211	(10)	1.00	0.43	(10)	0.172
比較例 1		(14)	(5)*1		(11)	1.05	0.50	(14)	0.158
比較例 2			(2.5)*2		(12)	1.02	0.34	—	—
比較例 3	(6)	(15)	5	11.8	(13)	1.02	0.29	(15)	0.012

*1 ハーフセル評価において、Pt重量がPt含有量5wt%の触媒と同等であることを示す。

*2 ハーフセル評価において、Pt重量がPt含有量2.5wt%の触媒と同等であることを示す。

【0406】

【表 3】

(表 3)

	触媒金属/担体		触媒	触媒金属含有量 / wt%	触媒の比表面積 / m ² · g ⁻¹	単セル評価 (触媒金属;0.1mg/cm ²)	
	触媒金属	担体				単セル	0.30Vにおける電流密度 / A · cm ⁻²
実施例 11	Pd	(2)	(11)	5	204	(11)	0.100
実施例 12	Pd-Pt	(2)	(12)	5	201	(12)	0.092
実施例 13	Pt	(2)	(13)	5	205	(13)	0.083
比較例 4	Pd/C		(16)	5	795	(16)	0.031
比較例 5	Pt/C		(17)	5	793	(17)	0.051

【産業上の利用可能性】

【0407】

本発明による触媒担体の製造方法によれば、担持する触媒金属の活性を高める触媒担体を得ることができるので、得られる触媒担体に触媒金属を担持することで高い触媒能を実現できるとともに、担持する触媒金属の使用量を低減させることができる。そして、これを通じて、低コストで高い性能を有する燃料電池の実現に寄与することができる。

【0408】

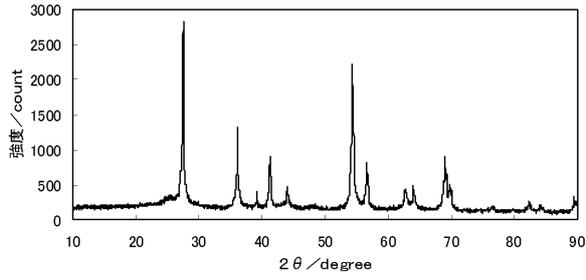
また、本発明の複合触媒は、低い触媒金属含量にもかかわらず高い触媒能を実現できるため、各種触媒、特に燃料電池触媒に好適に用いることができる。

10

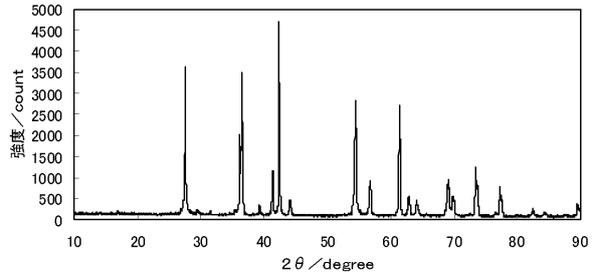
20

30

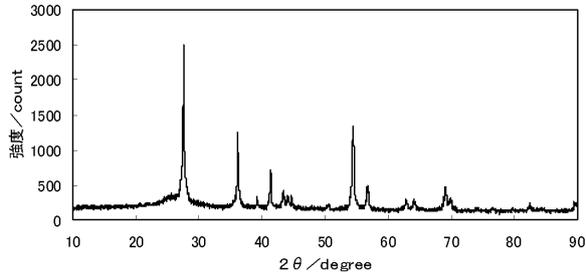
【 図 1 】



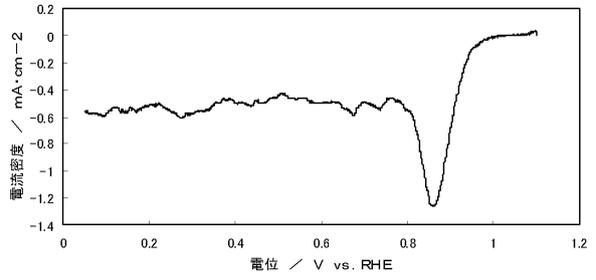
【 図 3 】



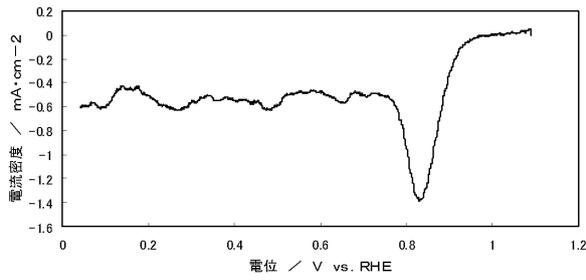
【 図 2 】



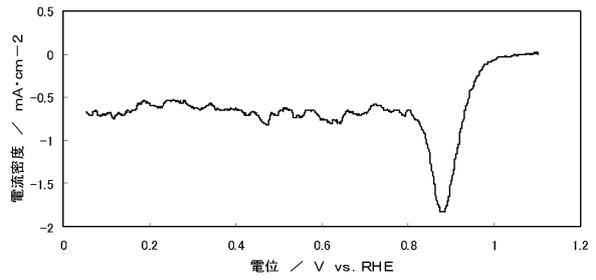
【 図 4 】



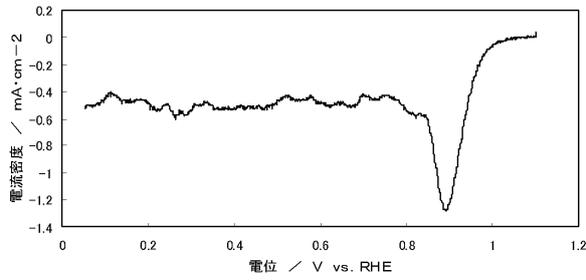
【 図 5 】



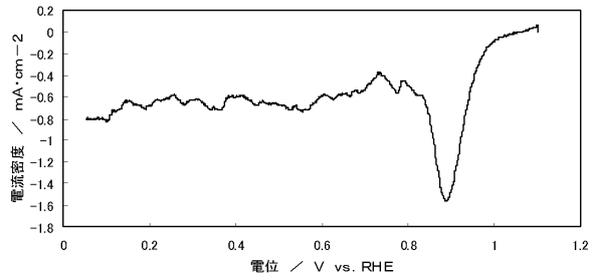
【 図 7 】



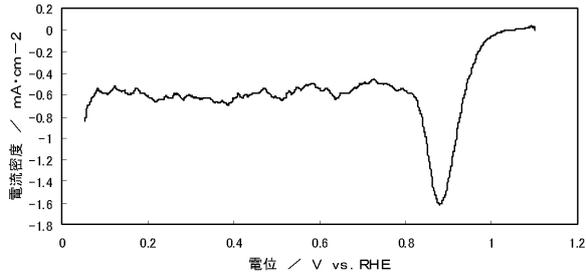
【 図 6 】



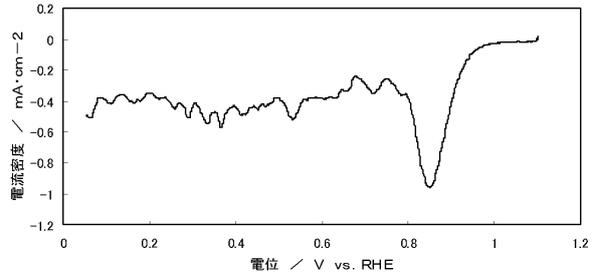
【 図 8 】



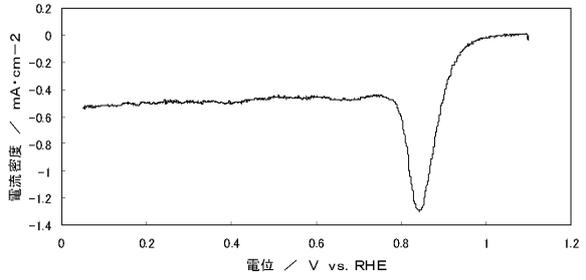
【 9】



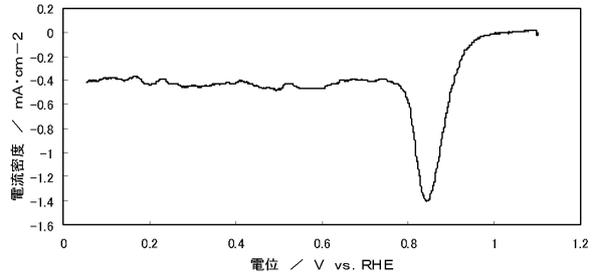
【 11】



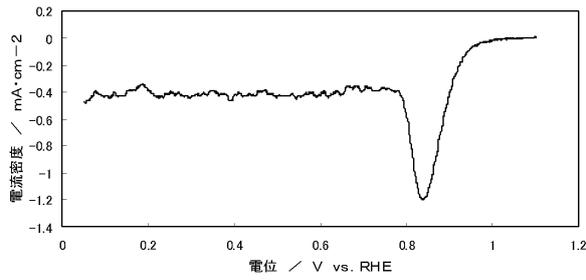
【 10】



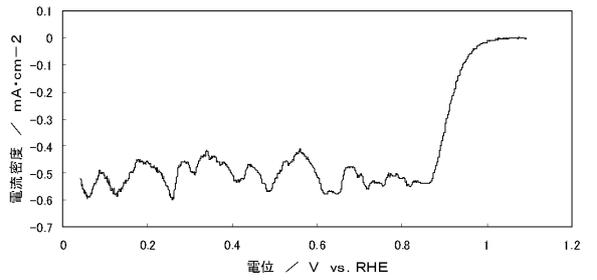
【 12】



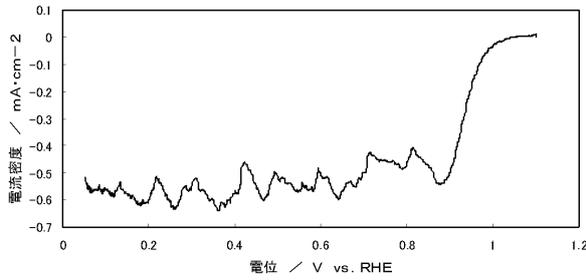
【 13】



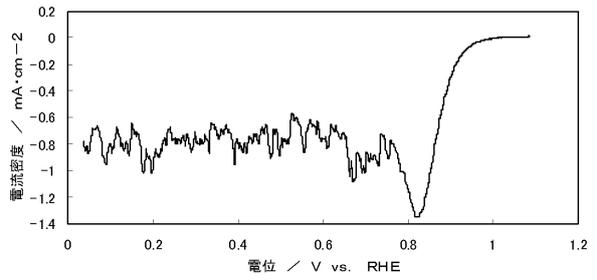
【 15】



【 14】



【 16】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 1 M 4/86 (2006.01)		H 0 1 M 4/86		B
H 0 1 M 8/10 (2016.01)		H 0 1 M 8/10		

- (72)発明者 兪 春福
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
- (72)発明者 脇坂 安顕
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
- (72)発明者 佐藤 孝志
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
- (72)発明者 安部 禎典
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 国際公開第2009/104500(WO, A1)
国際公開第2008/111570(WO, A1)
国際公開第2009/119523(WO, A1)
特開平07-252664(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J	2 1 / 0 0	-	3 8 / 7 4
H 0 1 M	4 / 8 6		
H 0 1 M	8 / 1 0		