

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/019128

発行日 平成20年7月31日(2008.7.31)

(43) 国際公開日 平成18年2月23日(2006.2.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/90 B	5HO18
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M	5HO26
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 19 頁)

出願番号 特願2006-531843 (P2006-531843)	(71) 出願人 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2005/015052	
(22) 国際出願日 平成17年8月18日(2005.8.18)	
(31) 優先権主張番号 特願2004-239589 (P2004-239589)	(74) 代理人 100108671 弁理士 西 義之
(32) 優先日 平成16年8月19日(2004.8.19)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 太田 健一郎 東京都小金井市貫井北町3-13-4
(31) 優先権主張番号 特願2005-93651 (P2005-93651)	(72) 発明者 神谷 信行 神奈川県横浜市戸塚区南舞岡3-15-1 5
(32) 優先日 平成17年3月29日(2005.3.29)	(72) 発明者 光島 重徳 神奈川県鎌倉市岡本1188-4-3-4 03
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 石原 顕光 神奈川県平塚市黒部丘20-14 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物電極触媒

(57) 【要約】

酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物を主触媒とし金を助触媒とし、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して0.4Vより高い電位で使用されることを特徴とする耐食性酸素還元用電極触媒。遷移金属酸化物及び金を微粒子として、又は遷移金属酸化物を金微粒子に被覆した微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させるなどの形態で使用できる。この電極触媒は、水電解、無機・有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質を用いる電気化学システム用の電極触媒として適する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物を主触媒とし金を助触媒とし、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して0.4Vより高い電位で使用されることを特徴とする耐食性酸素還元用電極触媒。

【請求項 2】

前記遷移金属酸化物及び金を微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする請求項 1 に記載の耐食性酸素還元用電極触媒。

【請求項 3】

前記遷移金属酸化物を金微粒子に被覆した微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする請求項 1 に記載の耐食性酸素還元用電極触媒。

【請求項 4】

酸性電解質を用いる燃料電池の酸素極触媒として用いられることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の耐食性酸素還元用電極触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水電解、無機・有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質を用いる電気化学システム用の酸素還元用電極触媒、特に、固体高分子電解質膜を用いる燃料電池の酸素ガス拡散電極用の電極触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

貴金属、特に、白金は広い電位範囲で安定であり、各種の反応に対して触媒能が高いため、各種電気化学システムの電極触媒として用いられている。

【0003】

金属酸化物の中には、酸性電解質中で広い電位範囲で安定なものが存在する。そこで、白金と共存させることにより、白金の触媒能を高めることを目的とした研究が行われている（例えば、非特許文献 1、2、特許文献 1）。しかし、金属酸化物の触媒能そのものの詳細な評価は行われていなかった。

【0004】

貴金属系以外の酸素還元活性が高い触媒としてスピネル型やペロブスカイト型酸化物（特許文献 2）、コロンバイト型構造、イルメナイト型構造、オリビン型構造、ナシコン型構造などの複合酸化物を燃料電池、空気電池、酸素センサーなどの触媒として用いること（特許文献 2）が知られている。また、食塩電解用などのガス拡散電極に好適な、貴金属触媒微粒子の助触媒として希土類酸化物微粒子を混合した電極触媒（特許文献 4）が知られている。

【0005】

さらに、固体高分子電解質膜を用いる燃料電池の前段にオゾン含有ガスを供給するためのオゾン発生装置を設置した装置において、オゾンの還元反応に適する触媒として WO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 PtO 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_3 から選ばれる金属酸化物を電極触媒とする方法が知られている（特許文献 5）。その他、酸化物系の電極触媒としては、 TiO_2 や Ta_2O_5 などを使用するものが知られている（特許文献 6 ~ 10）。

【0006】

【特許文献 1】特開平 9 - 167620 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 289903 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 200051 号公報

【特許文献 4】特開 2004 - 197130 号公報

【特許文献 5】特開 2004 - 95263 号公報

【特許文献 6】特開平 3 - 252057 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献7】特許第3149629号公報

【特許文献8】米国特許2004/0058808号公開明細書

【特許文献9】特表2001-522122号公報

【特許文献10】特開2005-63677号公報

【非特許文献1】J. Shim et al., J. Power Sources, 102, 172 (2001)

【非特許文献2】A. Katayama., J. Phys. Chem., 84, 376 (1980)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

白金の価格が高いことや資源量が限られていること、燃料電池用などの電極触媒としてはさらに高活性の電極触媒が要求されることから、白金触媒の代替材料が望まれている。一般に、酸性電解質中で多くの酸化物は溶解する。また、特に0.4V以上の電極電位が高い状態では、炭化物を始めとする多くの非白金系化合物は活性溶解し、安定に存在することができないことが報告されている(米山宏ら、電気化学、41,719(1973))。

10

【0008】

電極触媒としてペロブスカイトのような複合酸化物が知られているが、酸性電解質を用いる電気化学システム用酸素還元電極触媒としては適しない。また、特許文献5に示されているようにオゾンの還元反応に WO_3 などの酸化物を用いることが示されているが酸素の還元にはPt触媒を併用している。

【0009】

酸性電解質を用いるリン酸・硫酸・プロトン伝導高分子膜など固体高分子形燃料電池、リン酸形燃料電池、硫酸形燃料電池、水電解槽などの電気化学システムの触媒として、貴金属に代わり得るものはほとんどない。したがって、酸性電解質中で広い電位範囲において触媒能を維持して安定性を持つ電極触媒を探索することは困難であった。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物を用いた酸素還元用電極触媒である。本発明者らは、これらの金属酸化物は、使用態様次第で酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0Vより高い電位で使用しても溶解しない耐食性が得られ、特に金を助触媒として用いると、電極の酸素還元活性はより向上し、0.4V以上で酸性電解質に接触して用いられる酸素還元用電極触媒として使用できることを見出した。

30

【0011】

すなわち、本発明は、(1)酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物を主触媒とし金を助触媒とし、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して0.4Vより高い電位で使用されることを特徴とする耐食性酸素還元用電極触媒、である。

【0012】

また、本発明は、(2)前記遷移金属酸化物及び金を微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする上記(1)の耐食性酸素還元電極触媒、である。

40

【0013】

また、本発明は、(3)前記遷移金属酸化物を金微粒子に被覆した微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする上記(1)の耐食性酸素還元電極触媒、である。

【0014】

また、本発明は、(4)固体高分子膜、リン酸、硫酸などの酸性電解質を用いる燃料電池の酸素極触媒として用いられることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかの耐食性酸素還元用電極触媒、である。

【0015】

50

本発明者等は、酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物は遷移金属原子と酸素原子の吸着結合エネルギーが大きいと、使用態様次第で酸性電解質中において、広い電位範囲で腐食せず、安定であり、これらの酸化物が触媒表面を形成することにより、触媒自体が安定に存在できること、さらに、これらの酸化物には酸素欠損によって酸化剤として用いる酸素(O_2)ガス中の酸素を受容し、電解質のプロトンと反応させる酸素還元触媒能があることを見出した。

【0016】

しかしながら、遷移金属酸化物のみでは、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して十分に高い電位を得るまでには至らない。本発明者は、更にこのような遷移金属酸化物からなる主触媒に助触媒として金を共存させると、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して0.4Vより高い電位で使用でき、電極の酸素還元活性はより向上することを見出した。

【発明の効果】

【0017】

本発明の耐食性酸素還元用電極触媒は、酸性電解質に接触して用いて広い電極電位において高い耐食性を持ち、かつ酸素還元用触媒能を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の電極触媒は、酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物を主触媒として用いる。これらの金属酸化物は、金属原子と酸素原子の吸着結合エネルギーが大きい。固体高分子形燃料電池の酸素還元用触媒として酸性電解質中において安定であるためには、吸着結合エネルギーが550kJ/mol以上である必要がある。Fe、Co、Niは400~500kJ/mol台で、Zr、Vと比較すると小さく、実際に酸性電解質中で活性に溶解するため、不安定である。また、貴金属系酸化物は吸着結合エネルギーが小さく不安定である。

【0019】

酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物は、使用態様次第で酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0Vより高い電位で使用することができる。0V以下では、水素発生が進行し、酸化物が還元される可能性があるため、電極触媒として使用できない。

【0020】

図1は、遷移金属酸化物として ZrO_{2-x} 層の厚みを変えてグラッシーカーボン表面にスパッタした場合の電位走査速度：1mV/sで測定した酸素還元反応の電流-電位曲線を示している。図2は、電位走査速度：1mV/sで測定した $-1\mu A/cm^2$ における電極電位の ZrO_{2-x} 層の厚さ依存性を示している。

【0021】

図1、図2から分かるように、 ZrO_{2-x} 層の厚さは電極電位の高さからすると20(図1中のI I)~30nm(図1中のI I I)程度が好ましい。この理由は、膜厚の変化とともに表面の遷移金属と酸素の組成比が変わっていくためであり、20~30nmの厚さで触媒活性の高い状態になると考えられる。膜厚は50nm(図1中のI V)のように厚すぎると、抵抗が大きくなり、電流値が減少する。

【0022】

したがって、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して0.4Vより高い電位で使用されるように、遷移金属酸化物の使用態様として、層の厚みを調整することが重要である。また、酸性電解質中での安定性を損なわずに、触媒活性を得るためには酸素欠損は、 ZrO_{x_1} ($0.25 < x_1 < 2.0$)、 TaO_{x_2} ($0.15 < x_2 < 2.5$)、 NbO_{x_3} ($0.15 < x_3 < 2.5$)、 TiO_{x_4} ($0.25 < x_4 < 2.0$)、 VO_{x_5} ($0.15 < x_5 < 2.5$)、 MoO_{x_6} ($0.75 < x_6 < 3.0$)、 WO_{x_7} ($0.75 < x_7 < 3.0$)の範囲が望ましい。

【0023】

上記遷移金属酸化物からなる主触媒に助触媒として金を共存させると電極の酸素還元活

10

20

30

40

50

性はより向上する。金を遷移金属酸化物と共存させることにより、遷移金属酸化物と金の間で電子の授受が生じる。その結果、遷移金属酸化物の電子状態は変化し、触媒活性が向上する。

【0024】

遷移金属酸化物と金は、お互いの間で電子の授受が可能であればよいので、共存させるには、合金や固溶体の形態であることはもちろん、電極基体に金属層を被覆し、さらにその上に遷移金属酸化物層を被覆した構造や、十分な電氣的接触がとれていれば微粒子の混合でもよい。

【0025】

また、金自体は反応に関与しないので、直径が2nm程度以上30nm程度以下の金微粒子を核としてそのまわりを遷移金属酸化物が被覆する粉末触媒も可能である。金の微粒子をコロイド法などで予め作製しておき、酸化物を構成する金属イオンを含む溶液に予め作製した金の微粒子を分散させ、pH調整により、水酸化物として金微粒子の周囲に析出させる。それを、適度な熱処理などにより脱水・縮合させることにより金微粒子を酸化物が被覆した粉末触媒を作製できる。

10

【0026】

本発明の酸素還元用電極触媒として用いる金属酸化物及び金は、それぞれを微粒子として、又は、遷移金属酸化物を金微粒子に被覆した微粒子として、炭素、酸化タンゲステンや酸化イリジウムなど導電性酸化物等の電子伝導性粉末である触媒担体上に60~95重量%程度の割合で分散させて用いることができる。

20

【0027】

本発明の酸素還元用電極触媒として用いる金属酸化物を製造するには、原料金属化合物として、金属塩、金属錯体を用い、これらの単体、あるいは混合物を、例えば、アルコールなどの有機溶媒に溶解させ、温度約923K、大気中で約2時間熱処理するなどの方法を採用できる。これにより、一次粒子が数nmから数100nmの微粒子が生成し、それが集合した数 μ m程度の2次粒子が形成される。

【0028】

原料金属化合物として粉末を用いる場合は、得られる金属酸化物微粒子の大きさは、原料粉末の大きさでほぼ決まるので原料粉末の大きさを調整することによって所望の大きさの、例えば一次粒子径20~30nmの微粒子を得ることができる。

30

【0029】

電極触媒とするには、電子伝導性粉末上に分散させた方がよいので、カーボンブラックなどの炭素上に20~30nmの粒子径で分散させることが好ましい。そのためには、酸化物触媒を機械的に炭素と混合する方法や酸化物触媒を生成する溶液の段階で炭素粉末をあらかじめ混合しておくなどの方法を採用できる。

【0030】

金属酸化物層を金属層の上に形成する方法としては、酸性電解質中、酸素雰囲気において安定であるもの、例えば、グラッシーカーボンなどの基材に予め金をスパッタリングし、次いで遷移金属酸化物をターゲットとしてアルゴン雰囲気などの不活性雰囲気中でスパッタしてもよいし、遷移金属をターゲットとして酸素分圧0.01~0.5Pa程度の酸素雰囲気中で反応性スパッタリングを行ってもよい。

40

【0031】

図3は、遷移金属酸化物として ZrO_2 層を30nmの厚さにスパッタした場合の電位走査速度:5mV/sで測定した酸素還元反応の電流電位曲線を示している。この場合、グラッシーカーボン表面に形成した金属層の厚みは3nm(図3中I)程度から触媒能の増加が見られ、金属層が厚くなるほど触媒能は増加するが10nm(図3中III)程度あれば十分である。

【0032】

使用環境で化学的、電気化学的に安定な電子伝導性粉末である触媒担体として、例えばカーボンブラックなどの炭素粉末を用いて前記金属酸化物を燃料電池へ使用する場合は、

50

直径20～30nm程度の金属酸化物微粒子及び金微粒子として炭素に分散させることにより、触媒量を減少させることができる。

【0033】

本発明の耐食性酸素還元電極触媒は、水電解、無機・有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質を用いる電気化学システム用の酸素還元電極触媒、特に、酸化剤極に電極触媒を使用する、リン酸型燃料電池や高分子電解質型燃料電池等の酸性電解質型の燃料電池に用いることができる。

【実施例1】

【0034】

直径5.2mmの円柱状グラッシーカーボンを用い、その底面部に、二回スパッタ法により、まず10nmの金属を作製し、その後遷移金属としてジルコニウムを用いた金属酸化物電極触媒をスパッタし、Au-ZrO_{2-x}電極触媒を製作した。スパッタ時のヘリウム圧は1×10⁻³Pa以下とした。スパッタターゲットとしてAuと定比組成の酸化ジルコニウムを用いた。

【0035】

水晶振動式膜圧計を用いて、スパッタ量を計測し、ジルコニア酸化物皮膜の厚さがおよそ30nmのジルコニア酸化物電極を作製した。ジルコニウムと酸素の表面及び内部の原子組成比は、XPSにより同定した。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

元素	表面		内部	
	O	Zr	O	Zr
組成比(%)	67.9	32.1	62.1	37.9

【0037】

表1からZrとOの原子組成比を求めると、内部の組成ZrO_{1.6}に対して、表面の組成はZrO_{2.1}となる。内部の組成はスパッタ成膜時の組成であり、表面の組成は電気化学測定した後の組成であり内部と比較して酸化が進んでいる。成膜時の組成はZrO₂よりもZrは低酸化状態、すなわち酸素欠損状態にあった。

【0038】

このようにして作製したAu-ZrO_{2-x}電極の触媒能を酸素還元反応に対して評価した。作製した電極を、0.1mol/dm³硫酸溶液中、反応温度30℃、窒素雰囲気及び酸素雰囲気における電位が0.05Vから1.2Vの間で1mV/sの電位走査速度で分極し、電流-電位曲線で評価した。参照電極として同濃度硫酸溶液中での可逆水素電極を用いた。電流密度の表示は幾何面積当たりとした。図4に、作製したAu-ZrO_{2-x}電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及びZrO_{2-x}電極と対比して示す。

【0039】

酸素雰囲気において、Auのみの電極は酸素還元活性が低く、0.1mol/dm³硫酸溶液中では約0.5Vで還元電流が観察されたが、ZrO_{2-x}電極では約0.9Vから還元電流が流れた。ZrO_{2-x}電極と比較して、Au-ZrO_{2-x}電極は0.75V以上大きな還元電流が観察された。ZrO_{2-x}電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

【実施例2】

【0040】

遷移金属としてニオブを用いた以外は実施例1と同じ条件でAu-NbO_{5-x}電極触媒を

製作した。このようにして作製したAu-NbO_{5-x}電極の触媒能を実施例3と同じ条件で酸素還元反応に対して評価した。図5に、作製したAu-NbO_{5-x}電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及びNbO_{5-x}電極と対比して示す。NbO_{5-x}電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

【実施例3】

【0041】

遷移金属として錫を用いた以外は実施例1と同じ条件でAu-SnO_{2-x}電極触媒を製作した。このようにして作製したAu-SnO_{2-x}電極の触媒能を実施例3と同じ条件で酸素還元反応に対して評価した。図6に、作製したAu-SnO_{2-x}電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及びSnO_{2-x}電極と対比して示す。SnO_{2-x}電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

10

【実施例4】

【0042】

遷移金属としてチタンを用いた以外は実施例1と同じ条件でAu-TiO_{2-x}電極触媒を製作した。このようにして作製したAu-TiO_{2-x}電極の触媒能を実施例3と同じ条件で酸素還元反応に対して評価した。図7に、作製したAu-TiO_{2-x}電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及びTiO_{2-x}電極と対比して示す。TiO_{2-x}電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

【実施例5】

【0043】

遷移金属としてバナジウムを用いた以外は実施例1と同じ条件でAu-VO_{5-x}電極触媒を製作した。このようにして作製したAu-VO_{5-x}電極の触媒能を実施例3と同じ条件で酸素還元反応に対して評価した。図8に、作製したAu-VO_{5-x}電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及びVO_{5-x}電極と対比して示す。VO_{5-x}電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

20

【実施例6】

【0044】

遷移金属としてタングステンを用いた以外は実施例1と同じ条件でAu-WO_{3-x}電極触媒を製作した。このようにして作製したAu-WO_{3-x}電極の触媒能を実施例3と同じ条件で酸素還元反応に対して評価した。図9に、作製したAu-WO_{3-x}電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及びWO_{3-x}電極と対比して示す。WO_{3-x}電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

30

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明の酸素還元用電極触媒は、水電解、無機・有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質に接触して用いられる電気化学システム用の電極触媒として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】遷移金属酸化物としてZrO_{2-x}層の厚みを変えてグラッシーカーボン表面にスパッタした場合の電位走査速度：1mV/sで測定した酸素還元反応の電流-電位曲線を示すグラフである。

40

【図2】電位走査速度：1mV/sで測定した-1μA/cm²における電極電位のZrO_{2-x}層の厚さ依存性を示すグラフである。

【図3】ZrO₂層を30nmの厚さにスパッタした場合の電位走査速度：5mV/sで測定した酸素還元反応の電流-電位曲線を示すグラフである。

【図4】実施例1のAu-ZrO_{2-x}電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

【図5】実施例2のAu-NbO_{5-x}電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

【図6】実施例3のAu-SnO_{2-x}電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフで

50

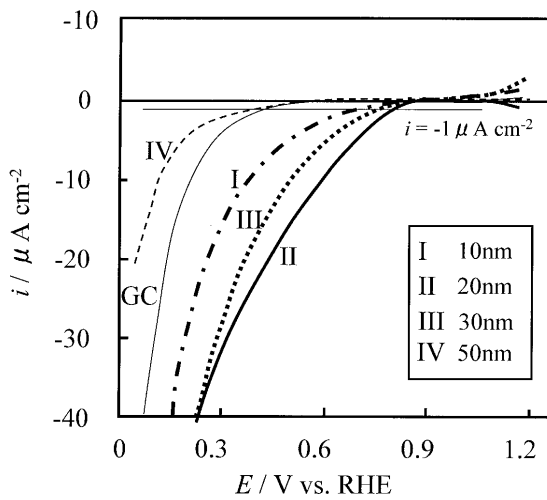
ある。

【図7】実施例4のAu-TiO_{2-x}電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

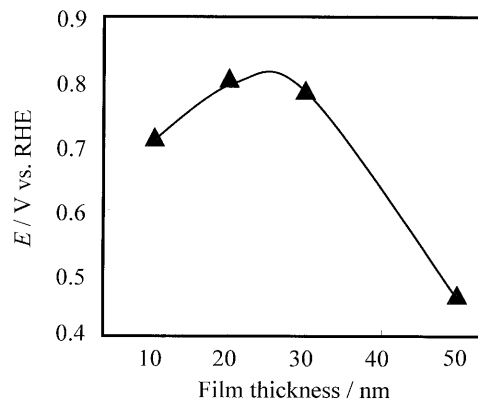
【図8】実施例5のAu-VO_{5-x}電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

【図9】実施例6のAu-WO_{3-x}電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

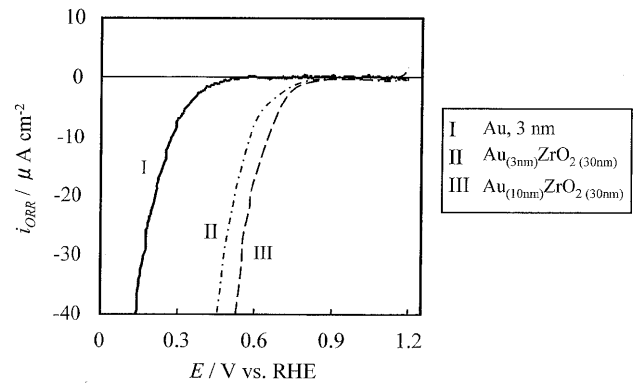
【図1】



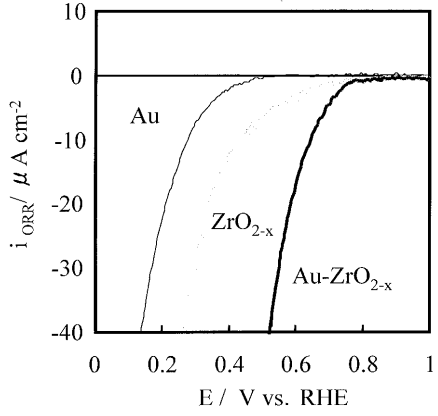
【図2】



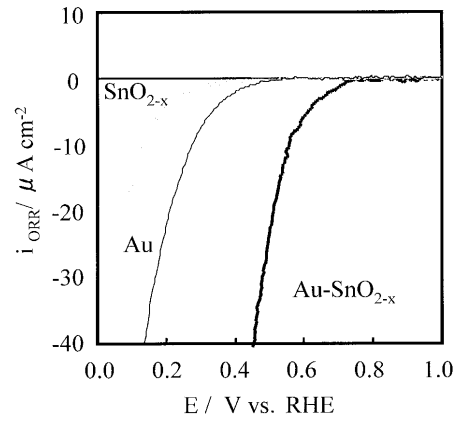
【図3】



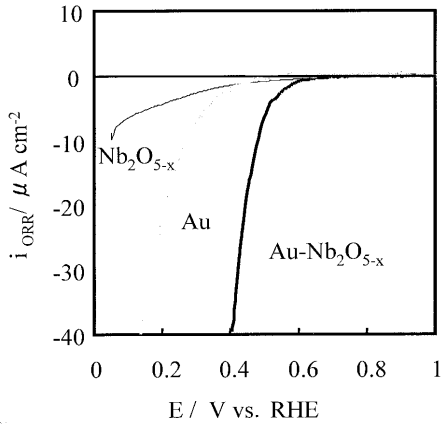
【 図 4 】



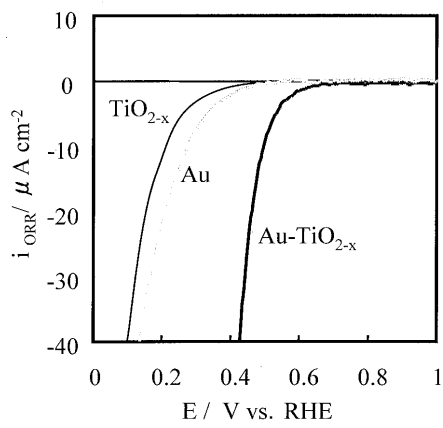
【 図 6 】



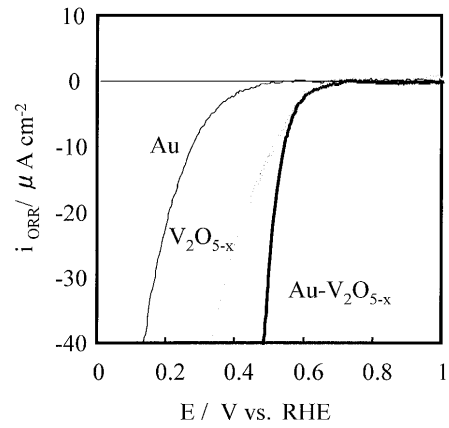
【 図 5 】



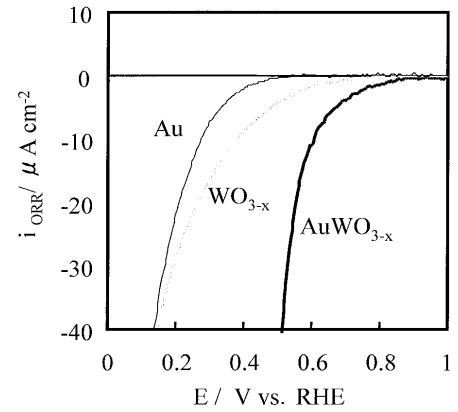
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



【手続補正書】

【提出日】平成18年6月15日(2006.6.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】請求の範囲

【請求項1】酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物を主触媒とし金を助触媒とし、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して0.4Vより高い電位で使用されることを特徴とする耐食性酸素還元用電極触媒。

【請求項2】前記遷移金属酸化物及び金を微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする請求項1に記載の耐食性酸素還元用電極触媒。

【請求項3】前記遷移金属酸化物を金微粒子に被覆した微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする請求項1に記載の耐食性酸素還元用電極触媒。

【請求項4】酸性電解質を用いる燃料電池の酸素極触媒として用いられることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の耐食性酸素還元用電極触媒。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

【特許文献4】特開2004-197130号公報

【特許文献5】特開2004-95263号公報

【特許文献6】特開平3-252057号公報

【特許文献7】特許第3149629号公報

【特許文献8】米国特許2004/0058808号公開明細書

【特許文献9】特表2001-522122号公報

【特許文献10】特開2005-63677号公報

【非特許文献1】J. Shim et al., J. Power Sources, 102, 172 (2001)

【非特許文献2】A. Katayama., J. Phys. Chem., 84, 376 (1980)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0007] 白金の価格が高いことや資源量が限られていること、燃料電池用などの電極触媒としてはさらに高活性の電極触媒が要求されることから、白金触媒の代替材料が望まれている。一般に、酸性電解質中で多くの酸化物は溶解する。また、特に0.4V以上の電極電位が高い状態では、炭化物を始めとする多くの非白金系化合物は活性溶解し、安定に存在することができないことが報告されている(米山宏ら、電気化学、41, 719 (1973))。

[0008] 電極触媒としてペロブスカイトのような複合酸化物が知られているが、酸性電解質を用いる電気化学システム用酸素還元電極触媒としては適しない。また、特許文献5に示されているようにオゾンの還元反応に WO_3 などの酸化物を用いることが示されているが酸素の還元にはPt触媒を併用している。

[0009] 酸性電解質を用いるリン酸・硫酸・プロトン伝導高分子膜など固体高分子形燃料電池、リン酸形燃料電池、硫酸形燃料電池、水電解槽などの電気化学システムの触

媒として、貴金属に代わり得るものはほとんどない。したがって、酸性電解質中で広い電位範囲において触媒能を維持して安定性を持つ電極触媒を探索することは困難であった。

【課題を解決するための手段】

[0010] 本発明は、酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物を用いた酸素還元用電極触媒である。本発明者らは、これらの金属酸化物は、使用態様次第で酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0Vより高い電位で使用しても溶解しない耐食性が得られ、特に金を助触媒として用いると、電極の酸素還元活性はより向上し、0.4V以上で酸性電解質に接触して用いられる酸素還元用電極触媒として使用できることを見出した。

[0011] すなわち、本発明は、(1)酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物を主触媒とし金を助触媒とし、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して0.4Vより高い電位で使用されることを特徴とする耐食性酸素還元用電極触媒、である。

[0012] また、本発明は、(2)前記遷移金属酸化物及び金を微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする上記(1)の耐食性酸素還元電極触媒、である。

[0013] また、本発明は、(3)前記遷移金属酸化物を金微粒子に被覆した微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする上記(1)の耐食性酸素還元電極触媒、である。

[0014] また、本発明は、(4)固体高分子膜、リン酸、硫酸などの酸性電解質を用いる燃料電池の酸素極触媒として用いられることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかの耐食性酸素還元用電極触媒、である。

[0015] 本発明者等は、酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物は遷移金属原子と酸素原子の吸着結合エネルギーが大きいため、使用態様次第で酸性電解質中において、広い電位範囲で腐食せず、安定であり、これらの酸化物が触媒表面を形成することにより、触媒自体が安定に存在できること、さらに、これらの酸化物には酸素欠損によって酸化剤として用いる酸素(O_2)ガス中の酸素を受容し、電解質のプロトンと反応させる酸素還元触媒能があることを見出した。

[0016] しかしながら、遷移金属酸化物のみでは、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して十分に高い電位を得るまでには至らない。本発明者は、更にこのような遷移金属酸化物からなる主触媒に助触媒として金を共存させると、酸性電解質に接触

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

して可逆水素電極電位に対して0.4Vより高い電位で使用でき、電極の酸素還元活性はより向上することを見出した。

【発明の効果】

[0017] 本発明の耐食性酸素還元用電極触媒は、酸性電解質に接触して用いて広い電極電位において高い耐食性を持ち、かつ酸素還元用触媒能を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

[0018] 本発明の電極触媒は、酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物を主触媒として用いる。これらの金属酸化物は、金属原子と酸素原子の吸着結合エネルギーが大きい。固体高分子形燃料電池の酸素還元用触媒として酸性電解質中において安定であるためには、吸着結合エネルギーが 550 kJ/mol 以上である必要がある。 Fe 、 Co 、 Ni は吸着結合エネルギーが $400\sim 500\text{ kJ/mol}$ 台で、 Zr 、 V と比較すると小さく、実際に酸性電解質中で活性に溶解するため、不安定である。また、貴金属系酸化物は吸着結合エネルギーが小さく不安定である。

[0019] 酸素欠損を有する ZrO_2 、 Th_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物は、使用態様次第で酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して 0 V より高い電位で使用することができる。 0 V 以下では、水素発生が進行し、酸化物が還元される可能性があるため、電極触媒として使用できない。

[0020] 図1は、遷移金属酸化物として ZrO_{2-x} 層の厚みを変えてグラッシーカーボン表面にスパッタした場合の電位走査速度： 1 mV/s で測定した酸素還元反応の電流-電位曲線を示している。図2は、電位走査速度： 1 mV/s で測定した $-1\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ における電極電位の ZrO_{2-x} 層の厚さ依存性を示している。

[0021] 図1、図2から分かるように、 ZrO_{2-x} 層の厚さは電極電位の高さからすると 20 （図1中のI I） $\sim 30\text{ nm}$ （図1中のI I I）程度が好ましい。この理由は、膜厚の変化とともに表面の遷移金属と酸素の組成比が変わっていくためであり、 $20\sim 30\text{ nm}$ の厚さで触媒活性の高い状態になると考えられる。膜厚は 50 nm （図1中のI V）のように厚すぎると、抵抗が大きくなり、電流値が減少する。

[0022] したがって、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して 0.4 V より高い電

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

位で使用されるように、遷移金属酸化物の使用態様として、層の厚みを調整することが重要である。また、酸性電解質中での安定性を損なわずに、触媒活性を得るためには酸素欠損は、 ZrO_{x_1} （ $0.25 < x_1 < 2.0$ ）、 TaO_{x_2} （ $0.15 < x_2 < 2.5$ ）、 NbO_{x_3} （ $0.15 < x_3 < 2.5$ ）、 TiO_{x_4} （ $0.25 < x_4 < 2.0$ ）、 VO_{x_5} （ $0.15 < x_5 < 2.5$ ）、 MoO_{x_6} （ $0.75 < x_6 < 3.0$ ）で示される組成比の範囲が望ましい。

[0023] 上記遷移金属酸化物からなる主触媒に助触媒として金を共存させると電極の酸素還元活性はより向上する。金を遷移金属酸化物と共存させることにより、遷移金属酸化物と金の間で電子の授受が生じる。その結果、遷移金属酸化物の電子状態は変化し、触媒活性が向上する。

[0024] 遷移金属酸化物と金は、お互いの間で電子の授受が可能であればよいので、共存させるには、合金や固溶体の形態であることはもちろん、電極基体に金層を被覆し、さらにその上に遷移金属酸化物層を被覆した構造や、十分な電氣的接触がとれていれば微粒子の混合でもよい。

[0025] また、金自体は反応に関与しないので、直径が 2 nm 程度以上 30 nm 程度以下の金微粒子を核としてそのまわりを遷移金属酸化物が被覆する粉末触媒も可能である。金の微粒子をコロイド法などで予め作製しておき、酸化物を構成する金属イオンを含む溶液に予め作製した金の微粒子を分散させ、 pH 調整により、水酸化物として金微粒子の周囲に析出させる。それを、適度な熱処理などにより脱水・縮合させることにより金微

粒子を酸化物が被覆した粉末触媒を作製できる。

[0026] 本発明の酸素還元用電極触媒として用いる金属酸化物及び金は、それぞれを微粒子として、又は、遷移金属酸化物を金微粒子に被覆した微粒子として、炭素、酸化タングステンや酸化イリジウムなど導電性酸化物等の電子伝導性粉末である触媒担体上に60～95重量%程度の割合で分散させて用いることができる。

[0027] 本発明の酸素還元用電極触媒として用いる金属酸化物を製造するには、原料金属化合物として、金属塩、金属錯体を用い、これらの単体、あるいは混合物を、例えば、アルコールなどの有機溶媒に溶解させ、温度約923 K、大気中で約2時間熱処理するなどの方法を採用できる。これにより、一次粒子が数nmから数100nmの微粒子が生成し、それが集合した数 μ m程度の2次粒子が形成される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

【実施例2】

[0040] 遷移金属としてニオブを用いた以外は実施例1と同じ条件で $Au-NbO_{5-x}$ 電極触媒を製作した。このようにして作製した $Au-NbO_{5-x}$ 電極の触媒能を実施例3と同じ条件で酸素還元反応に対して評価した。図5に、作製した $Au-NbO_{5-x}$ 電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及び NbO_{5-x} 電極と対比して示す。 NbO_{5-x} 電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

【実施例3】

[0041] 遷移金属として錫を用いた以外は実施例1と同じ条件で $Au-SnO_{2-x}$ 電極触媒を製作した。このようにして作製した $Au-SnO_{2-x}$ 電極の触媒能を実施例3と同じ条件で酸素還元反応に対して評価した。図6に、作製した $Au-SnO_{2-x}$ 電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及び SnO_{2-x} 電極と対比して示す。 SnO_{2-x} 電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

【実施例4】

[0042] 遷移金属としてチタンを用いた以外は実施例1と同じ条件で $Au-TiO_{2-x}$ 電極触媒を製作した。このようにして作製した $Au-TiO_{2-x}$ 電極の触媒能を実施例3と同じ条件で酸素還元反応に対して評価した。図7に、作製した $Au-TiO_{2-x}$ 電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及び TiO_{2-x} 電極と対比して示す。 TiO_{2-x} 電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

【実施例5】

[0043] 遷移金属としてバナジウムを用いた以外は実施例1と同じ条件で $Au-VO_{5-x}$ 電極触媒を製作した。このようにして作製した $Au-VO_{5-x}$ 電極の触媒能を実施例3と同じ条件で酸素還元反応に対して評価した。図8に、作製した $Au-VO_{5-x}$ 電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及び VO_{5-x} 電極と対比して示す。 VO_{5-x} 電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

[0044]

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

【産業上の利用可能性】

[0045] 本発明の酸素還元用電極触媒は、水電解、無機・有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質に接触して用いられる電気化学システム用の電極触媒として有

用である。

【図面の簡単な説明】

[0 0 4 5] [図 1] 遷移金属酸化物として ZrO_{2-x} 層の厚みを変えてグラッシーカーボン表面にスパッタした場合の電位走査速度：1 mV / s で測定した酸素還元反応の電流 - 電位曲線を示すグラフである。

[図 2] 電位走査速度：1 mV / s で測定した - 1 $\mu A cm^{-2}$ における電極電位の ZrO_{2-x} 層の厚さ依存性を示すグラフである。

[図 3] ZrO_2 層を 30 nm の厚さにスパッタした場合の電位走査速度：5 mV / s で測定した酸素還元反応の電流 - 電位曲線を示すグラフである。

[図 4] 実施例 1 の Au - ZrO_{2-x} 電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

[図 5] 実施例 2 の Au - NbO_5-x 電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

[図 6] 実施例 3 の Au - SnO_2-x 電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

[図 7] 実施例 4 の Au - TiO_2-x 電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

[図 8] 実施例 5 の Au - VO_5-x 電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/015052
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/90 (2006.01), H01M8/10 (2006.01)		
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 (2006.01), H01M8/10 (2006.01)		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JOIS)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	Tetsufumi HORIBE, Akimitsu ISHIHARA, Shigetoku MITSUSHIMA, Ken'ichiro OTA, Nobuyuki KAMIYA, "Hakkin Issanka Tungsten Denkyoku ni okeru Sanso Kangen", The Electrochemical Society of Japan, Dai 69 Kai Taikai Koen Yoshishu, 25 March, 2002 (25.03.02), published by The Electrochemical Society of Japan, page 90, 3C11	1, 3-4 2
Y A	H.Kohler, W.Gopel, "Catalysis of the Oxygen Reduction on $W_{18}O_{49}$ Electrodes by OH ⁻ Induced Surface State", J.Electrochem.Soc., Vol.139, No.11, November 1992, pages 3035 to 3042	1, 3-4 2
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 11 November, 2005 (11.11.05)		Date of mailing of the international search report 22 November, 2005 (22.11.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015052

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 47-8341 B1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 March, 1972 (10.03.72), (Family: none)	1-4
A	JP 6-235083 A (Permelec Electrode Ltd.; DE NORA PERMELEC SOCIETA PER AZIONI), 23 August, 1994 (23.08.94), & EP 0606051 A1	1-4
A	JP 2004-95263 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 25 March, 2004 (25.03.04), (Family: none)	1-4
P,A	JP 2004-303664 A (Japan Science and Technology Agency), 28 October, 2004 (28.10.04), (Family: none)	1-4
P,A	JP 2005-63677 A (Nitto Denko Corp.), 10 March, 2005 (10.03.05), (Family: none)	1-4
P,A	JP 2005-161203 A (Japan Science and Technology Agency), 23 June, 2005 (23.06.05), (Family: none)	1-4

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/015052									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M/90 (2006.01), H01M/10 (2006.01)											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M/90 (2006.01), H01M/10 (2006.01)											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005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) JSTPlus(JOIS)											
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 請求の範囲の番号									
Y A	堀部哲史、石原顕光、光島重徳、太田健一郎、神谷信行、"白金-酸化タングステン電極における酸素還元", 電気化学会第 69 回大会講演要旨集, 平成 14 年 3 月 25 日 電気化学会発行, p.90 3C11	1, 3-4 2									
Y A	H.Kohler, W.Gopel, "Catalysis of the Oxygen Reduction on $W_{18}O_{49}$ Electrodes by OH^- Induced Surface States", J.Electrochem.Soc., Vol.139, No.11, November 1992, p.3035-3042	1, 3-4 2									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であつ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									
「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		「X」特に関連のある文献であつて、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									
「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)		「Y」特に関連のある文献であつて、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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 11. 11. 2005		国際調査報告の発送日 22. 11. 2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 8414								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/015052
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 請求の範囲の番号
A	JP 47-8341 B1 (松下電器産業株式会社) 1972.03.10 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 6-235083 A (ペルメレック電極株式会社; DE NORA PERMELEC SOCIETA PER AZIONI) 1994.08.23 & EP 0606051 A1	1-4
A	JP 2004-95263 A (三菱重工業株式会社) 2004.03.25 (ファミリーなし)	1-4
P, A	JP 2004-303664 A (独立行政法人 科学技術振興機構) 2004.10.28 (ファミリーなし)	1-4
P, A	JP 2005-63677 A (日東電工株式会社) 2005.03.10 (ファミリーなし)	1-4
P, A	JP 2005-161203 A (独立行政法人 科学技術振興機構) 2005.06.23 (ファミリーなし)	1-4

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 劉 岩

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町4 1 7 - 5 3 サニ - ヒルズ羽沢2 0 1

Fターム(参考) 5H018 AA04 AA06 AS03 BB17 DD08 EE03 EE05 EE12 HH06

5H026 AA04 AA06 EE02 EE12 HH06

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。