

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年6月3日(03.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/065471 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 23/644 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071106
- (22) 国際出願日: 2010年11月26日(26.11.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-270275 2009年11月27日(27.11.2009) JP
特願 2010-073613 2010年3月26日(26.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人山梨大学 (UNIVERSITY OF YAMANASHI) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 Yamanashi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 渡辺 政廣 (WATANABE, Masahiro) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP). 柿沼 克良(KAKINUMA, Katsuyoshi) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市

武田四丁目4番37号 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP). 内田 誠(UCHIDA, Makoto) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP). 上野 武夫(KAMINO, Takeo) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP). 内田裕之(UCHIDA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP).

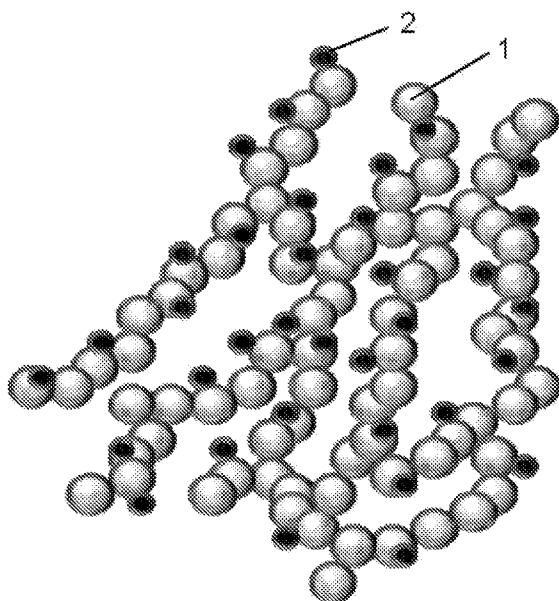
- (74) 代理人: 松浦 憲三(MATSUURA, Kenzo); 〒1630223 東京都新宿区西新宿二丁目6番1号 新宿住友ビル23階 私書箱第176号 新都心国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) Title: OXIDE-BASED STABLE HIGH-POTENTIAL CARRIER FOR SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子形燃料電池用酸化物系高電位安定担体

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an oxide- and/or nitride-based carrier for an electrode catalyst, which is used for an electrode of a solid polymer fuel cell (PEFC). The carrier for an electrode catalyst is characterized by being composed of a fused body of primary particles of oxides of one or more metals selected from among rare earth elements, alkaline earth elements, transition metals, niobium, bismuth, tin, antimony, zirconium, molybdenum, indium, tantalum and tungsten. The carrier for an electrode catalyst is also characterized in that at least 80% of the primary particles of metal oxides having a size of 5-100 nm are fused and bonded together, thereby forming chain-like or tufted structures each of which is composed of 5 or more of the primary particles.

(57) 要約: 固体高分子形燃料電池用電極 (PEFC) に使用される、酸化物系および/または窒化物系の電極触媒用担体であって、希土類、アルカリ土類、遷移金属、ニオブ、ビスマス、スズ、アンチモン、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、タンタル、タンゲステンから選ばれる一種以上の金属酸化物一次粒子融合体であり、該融合体は5nm~100nmの大きさをもつ金属酸化物の一次粒子の少なくとも80%以上が5個以上相互に融着結合して、連鎖状または房状のストラクチャ構造を形成していることを特徴とする電極触媒用担体。

WO 2011/065471 A1



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 固体高分子形燃料電池用酸化物系高電位安定担体

技術分野

[0001] 本発明は、固体高分子形燃料電池用電極（PEFC）に使用する酸化物系および/または窒化物系微粒子担体の組成と構造及び電極に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、燃料電池の電極触媒として貴金属微粒子を $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積をもつ炭素粒子に担持させたものが多用されている。特に高い導電性を持つ炭素粒子は燃料電池の電極用触媒の担体として有効なものである。例えば、炭素粒子に、白金や白金とルテニウムもしくは白金と鉄といった貴金属合金粒子を担持させた粉末は、高性能な高分子形燃料電池用電極触媒として特許文献1、2に知られている。これらの文献には、白金や白金と他の1種以上の金属による合金を炭素に担持させることにより固体高分子形燃料電池用電極ができると記載されている。

[0003] また特許文献3、4、5、6では、白金代替触媒としてペロブスカイト型酸化物微粒子や卑な金属酸化物を用い、それらを炭素粒子へ担持させた触媒が燃料電池用電極触媒としての効果を発揮すると記載されている。さらに、特許文献7では白金を主として二酸化チタン等の酸化物からなる材料に担持させ、それに導電性を付与させるため炭素を混ぜることにより、燃料電池等の電気化学デバイスの出力特性および耐久性を効果的に向上させると記載されている。

[0004] また、特許文献8、9では白金代替触媒として酸窒化物、窒化物、遷移金属四窒化物を利用し、それらを炭素粒子に担持させることで電極触媒として使用する例も挙げられている。

特許文献10には、Pt担持酸化物触媒をプラズマ法により合成して、炭素を使用しない改質触媒に関する技術が開示されているが、いずれも球状の触

媒担体を用いたものであり、形状が連鎖状、房状であることについては記載も示唆もされていない。

先行技術文献

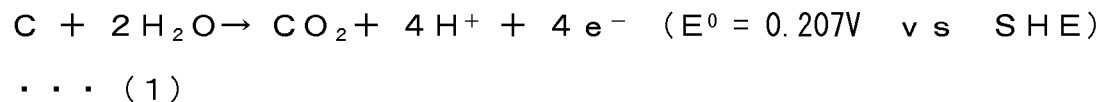
特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2001-15121
特許文献2：特開2006-127979
特許文献3：特開2008-4286
特許文献4：特開2006-26586
特許文献5：特開2004-363056
特許文献6：特開2003-092114
特許文献7：特開2005-174835
特許文献8：特開2008-155111
特許文献9：特開2005-44659
特許文献10：特開2007-203129

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 近年、PEFCは自動車などへの応用が期待されるようになり、走行中の加減速および起動停止に対応した頻繁な負荷変動に絶える電極が必要とされている。すなわち、頻繁な負荷変動・起動停止により、カソードの電位は0.9V以上に達するため、カソードに用いる白金を担持した炭素は、下記の反応式(1)に示す酸化反応により、著しく劣化する。



- [0007] そこで、金属酸化物、酸窒化物そして窒化物等を助触媒として、白金および/またはその合金化合物を炭素へ担持させることによって、炭素劣化を防止した電極触媒は、前記特許文献3、4、5、6にあるように公知である。また、担体を金属酸化物にして耐久性を向上させる試みは前記文献7にある

。しかし、その導電性は小さく、大きな比表面積を有していないため、十分な触媒性能を発揮できず、炭素（カーボンブラック、グラファイト化カーボン等）の添加を必要としている。

[0008] 一般に粉末を電極担体として用いるには、それを微粒子にして比表面積を大きくすることが行なわれている。しかし、酸化物および／または窒化物系粉末を微粒子にすると粉体間の接触が点接触となり接触抵抗が増加するため、触媒担体内の導電率が低下すると共に触媒性能を十分に発揮できないということが危惧されている。そこで、高比表面積を有する微細化した酸化物および／または窒化物系粒子を合成すると共に、その粒子同士を電氣的に接合および／または結合させることで高い導電率を保持させることが考えられる。

[0009] ところが、酸化物および／または窒化物系微粒子をアトマイズ法等で合成する方法はあるものの、それらは圧粉体のままでは電気抵抗が高い。そこでこれを小さくするために、微粒子を接合または融着させるには高温焼成工程が必要である。しかし、焼成の際、比表面積は大幅に減少して、必要な高い比表面積を有した酸化物および／または窒化物系微粒子担体を合成することは困難であった。また、酸化物および／または窒化物系粉末上に白金を高分散させても、SMSI効果等によりその白金表面を担体が覆い、触媒性能を著しく低下させる場合もあることが分かった。

[0010] 本発明は、上記の課題を解決するために、高導電性と高比表面積を併せ持つ酸化物および／または窒化物微粒子が結合した電極触媒用の担体を開発し、これにナノサイズに粒径を制御したPtおよび／またはPt合金を担持させた高い活性性能を有する燃料電池用電極触媒及びその担体を提供することである。なお、この触媒を用いた燃料電池は、0.9V以上の高電位において溶解や腐食等が生じず、PEFCの作動条件下で安定に稼動するものでなければならない。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、ある特定な組成及び結晶構造を持つ酸化物および／または窒化

物構造体がある一定の高温場、例えば火炎法にて形成させ、その中には0.9 V以上の高電位において溶解や腐食がなく、さらに高い電子伝導性を示すものである。すなわち、5 nm～100 nmの一次粒子径を有する酸化物および／または窒化物結晶を連鎖状または房状の構造（図1に示すストラクチャ構造。）に成形したものを担体の母材にする。ここで火炎法というのは、金属が溶解した溶液を、アセチレン等の高温の火炎中に直接噴霧して得られた、きわめて微細な金属酸化物等の成形法である。

- [0012] 本発明の電極触媒用担体は、希土類、アルカリ土類、遷移金属、ニオブ、ビスマス、スズ、アンチモン、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、タンタル、タングステンから選ばれる一種以上の金属酸化物一次粒子融合体であり、該融合体は5 nm～100 nmの大きさをもつ金属酸化物の結晶子の少なくとも80%以上が5個以上相互に融着結合して、連鎖状または房状のストラクチャ構造を形成していることを特徴とする。
- [0013] ここで、融着結合及びストラクチャ構造は、透過電子顕微鏡およびもしくは透過走査電子顕微鏡の撮影像によって判定できるものである。
- [0014] 本発明の電極触媒用担体は、一次粒子融合体は、その嵩比重が該一次粒子の最密充填状態における理論的嵩密度に対して、0.1～0.95の値をもち、かつ、導電率が0.1～1000 S/cmであることを特徴とする。
- [0015] 本発明の電極触媒は、平均粒子径が1～20 nmの貴金属および／または貴金属を含む合金を、1～50重量%担持することを特徴とする。
- [0016] これにより、微細な白金等の触媒活性点が、酸化物担体の全体にわたって均一に分布しているために、貴金属および／または貴金属合金触媒同士が凝集することなく安定かつ活性の高い状態で存在し、触媒性能の高い電極触媒が得られる。
- [0017] 本発明の電極触媒は、前記電極触媒は化学炎法またはプラズマ法で製造された前記電極触媒用担体を用いてなることを特徴とする。
- [0018] これにより、化学炎法またはプラズマ法等を用いるため、高温条件下に原料が導入されることで、瞬時に反応および冷却が行われ、目的とする一次粒

子が製造されるとともに、その一次粒子同士が部分的に融着結合をするため、高い比表面積を有する電極触媒担体を合成することができる。さらに、その得られた担体を用いることにより高性能な電極触媒が得られる。

[0019] 本発明の電極触媒用担体は、化学炎中で形成された、遷移金属、スズ、アンチモン、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、タンタル、タングステンから選ばれる一種以上の金属酸化物一次粒子融合体を、窒素ガス雰囲気中で還元処理して、少なくとも一部が金属窒化物であり、透過電子顕微鏡の撮影像によって、該融合体は5 nm～100 nmの大きさをもつ結晶子の、少なくとも80%以上が5個以上相互に融着結合して、連鎖状または房状のストラクチャ構造を形成している担体であることを特徴とする。

[0020] これにより、特殊な形状を有する窒化物が形成される。その結果、原料粉末を混合および焼成することで得られる粉体の比表面積に比べ、本発明により作製された粉末の比表面積は10倍以上になり、しかも、粒子間の接触抵抗が大幅に減少し、高い電気伝導度を有する窒化物担体得られる。

[0021] 本発明の電極触媒は、電極触媒用担体に、平均粒子径が1～20 nmの貴金属および／または貴金属を含む合金を、1～50重量%担持することを特徴とする。

[0022] これにより、微細な白金等の触媒活性点が、窒化物担体の全体にわたって均一に分布しているために、貴金属および／または貴金属合金触媒同士が凝集することなく安定かつ活性の高い状態で存在し、触媒性能の高い電極触媒が得られる。

[0023] 本発明の電極触媒は、前記電極触媒の表面の一部を覆う被覆担体材料を酸処理によって除いたことを特徴とする。

[0024] これにより、白金触媒の表面に被膜が覆われる場合、その表面での触媒反応が阻害されやすい。その被膜の除去をすることが可能となり、触媒活性が大幅に向上し、同時に安定性と高耐久性が得られる。

[0025] 本発明の燃料電池は、前記電極触媒を用いたことを特徴とする。

[0026] これにより、0.9V以上の高電位において、電極触媒は溶解や腐食等を生

じない。また本発明からなる電極触媒材料により安価で、高耐久性に優れた P E F C が実用化でき、燃料電池の広汎な普及が実現できる。

[0027] また、本発明からなる酸化物および／または窒化物微粒子担体に貴金属を担持した電極触媒は炭素担体に P t および／または P t を含む合金を担持した電極触媒に比べて高電位で安定かつ高耐久性を兼ね備えており、P E F C の長期安定作動と広汎な普及が可能となる。

発明の効果

[0028] 本発明の電極触媒用担体には、特殊な形状を有する酸化物が形成されている。その結果、例えば原料粉末を混合および焼成することで得られる粉体の比表面積に比べ、本発明により作製された粉末の比表面積は 10 倍以上になり、しかも、粒子間の接触抵抗が大幅に減少し、高い電気伝導度を有する酸化物担体が得られる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]ストラクチャ構造モデル図

[図2]火炎法装置略図

[図3]スプレーノズル部分図

[図4] $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 担体についての T E M 像

[図5]触媒作製手順

[図6]Pt担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 電極触媒についての X R D パターン

[図7]Pt担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 電極触媒についての T E M 像

[図8]Pt担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 電極触媒について、耐久性試験における C V 変化

[図9]市販Pt担持炭素電極触媒について、電池特性評価で得られた比較のための C V 曲線

[図10]Pt担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 電極触媒及び市販Pt担持炭素電極触媒について、耐久性試験における E C A の変化

[図11] $\text{SnO}_{2-\delta}$ 、 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 担体についての X R D パターン

[図12] $\text{SnO}_{2-\delta}$ 担体についての S T E M 像

[図13] $\text{TiO}_{2-\delta}$ 、 $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ 担体についての X R D パターン

[図14] $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ 担体についてのSTEM像

[図15] $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ 担体についてのXRDパターン

[図16] $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ 担体についてのSTEM像

[図17] $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_{3-\delta}$ 担体についてのXRDパターン

[図18] $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_{3-\delta}$ 担体についてのSTEM像

[図19] コロイド法によるPt 20重量%担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 触媒作製手順

[図20] Pt担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 電極触媒についてのTEM像

[図21] Pt担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 電極触媒についてCV変化

[図22] コロイド法によるPt 10重量%担持TiN触媒作製手順

[図23] Pt担持TiN電極触媒についてのTEM像

発明を実施するための形態

[0030] 本発明の金属酸化物および／または窒化物の一次粒子を作製するにあたっては、プロパン、メタン、アセチレン、水素もしくは亜酸化窒素等による化学炎を用いた作製方法が適用できる。本発明においては、あらかじめ原料となる金属イオンを含むミネラルターペン溶液を調製し、酸素および／または窒素を用いた噴霧器を用いて溶液をミストにして化学炎またはプラズマなどの高温下へ導入して、一次粒子の少なくとも80%が5個以上相互に融着結合して、連鎖状および／または房状構造となった二次粒子からなる担体を得る。その際、600～800度において熱処理することにより、上記二次粒子の収率を向上させることができる。

[0031] 得られた担体表面上に1～20nmの白金および／または白金合金微粒子を担持させるにあたり、逆ミセル法、コロイド法、含浸法などの手法を応用できる。例えば、逆ミセル法で合成した1～20nmの白金および白金合金微粒子を有機溶媒に分散させた状態で、前記担体微粒子を添加する。そして、担体微粒子表面に吸着させ、ろ過と乾燥を経て、加熱処理することで、電極触媒を作製する。

[0032] 以下、本発明の金属酸化物微粒子についてさらに詳細に説明する。本物質は希土類、アルカリ土類、遷移金属、ニオブ、ビスマス、スズ、アンチモン

、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、タンタル、タングステンから選ばれる一種以上の元素を含む酸化物微粒子である。希土類、アルカリ土類、ニオブ、ビスマス、アンチモン、タンタルは導電性を向上させるドーパントになる理由により好ましく、遷移金属は導電性を与える母体を構成する元素になる理由により好ましく、上記の他の元素は遷移金属以外でありながら導電性を与える母体を構成する元素になる理由により好ましい。なお、これら微粒子は強酸性条件下でも溶解しないことから、チタン、鉄、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、スズのうち少なくとも一種類が含有されていることが好ましい。

[0033] 後述する実施例においては、主元素としてスズ、アンチモン、チタン、ランタン、ストロンチウム、ニオブを使用しているが、一般に、金属酸化物や窒化物は添加元素などを加えること、すなわちドーパントを加えることにより高い導電性を持つものが多く、その選択肢の幅はスズ、アンチモン、チタン、ランタン、ストロンチウム、ニオブに限らず上記の金属元素から選ぶことができる。

いずれの場合にも、高い導電率を有する可能性を持つ元素を、基材とすることがより好ましい。

[0034] また、耐腐食性に優れているものの、導電率が僅かに下がるような担体であっても、炭素を担体へ混合することで、その電極反応の性能を十分発揮させることも可能である。

[0035] これらの金属酸化物一次粒子融合体について、融合体は5 nm～100 nmの大きさをもつ金属酸化物の単結晶である結晶子からなる一次粒子の少なくとも80%以上が5個以上相互に融着結合しており、3次元構造や枝分かれ構造を有する連鎖状または房状のストラクチャ構造を形成し、電極触媒用担体としている。結晶子の融着結合している個数が5個以下であれば電気伝導性の向上は見込めず、好ましくない。融着結合状態は透過電子顕微鏡および/または透過走査電子顕微鏡の撮影像によって確認することができる。

[0036] 本発明の金属酸化物および/または窒化物の各微粒子担体は、それ自体導電

性を持つため、炭素を含まずに電極用の触媒担体としても利用できる。

- [0037] 導電率は好ましくは 0.1 S/cm から 1000 S/cm を有すれば、所望の電極触媒性能を得ることができる。
- [0038] また、その際、一次粒子融合体は、その嵩比重が該一次粒子の最密充填状態における理論的嵩密度に対して、 $0.1\sim 0.95$ の値であることが好ましい。融合体の嵩比重は、幅 5.0 mm 長さ 25 mm 深さ 20 mm の直方体の孔を有する鋼鉄製の容器に融合体を 0.5 g 詰め、一軸加圧装置にて 50 kgf/m^2 の圧力を1分間かけて圧粉体として測定し、平均粒径の粒子が最密充填状態において求めた理論的嵩比重との比を求めた。もしくは各微粒子担体の充填時の空孔率が 26% 以上になることを満たし、好ましくは 40% 以上あることが望まれる。これは、担体の充填時の空孔率が上記値より小さい場合、白金および白金合金触媒の粒子間距離が小さくなり、担体上にて凝集し粗大化するもしくは酸素還元活性が低下するためである。
- [0039] 各微粒子担体は化学炎法またはプラズマ法（高周波、マイクロ波）等とよばれる高温条件下での微粒子の製造法により製造される。高温条件下を作り出す方法は前記の方法に限定されるものではない。例えば化学炎法またはプラズマ法に種々の溶液、例えばミネラルターペン溶液に原料を溶解させ、原料液が導入されると、瞬時に反応および冷却が行われ、目的とする一次粒子が製造されるとともに、結果として一次粒子同士が部分的に融着結合をするため、高い比表面積を有する電極触媒担体を合成することができる。さらに、その得られた担体に貴金属を担持させることにより高性能な電極触媒が得られる。
- [0040] 担持させる貴金属である白金および白金合金の粒径が 1 nm 未満であれば、電極反応の進行と共に溶解し、また 20 nm より大きくなると電気化学的活性表面積が小さくなり所望の電極性能が得られない。更に、このときの白金および白金合金の担持量は $1\sim 50$ 重量%であることが望ましい。
- [0041] 白金触媒の表面に被膜が覆われる場合、その表面での触媒反応が阻害されやすい。合成した後、塩酸、硝酸、硫酸、フッ化水素酸、過塩素酸に浸漬す

ること、もしくは水素含有ガス雰囲気下での熱処理でその被膜の除去をすることが可能となり、触媒活性が大幅に向上し、同時に安定性と高耐久性が得られる。その結果、電極反応の性能を向上させることが可能である。

実施例 1

[0042] (Pt 20重量%担持Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-δ}触媒)

まず、本実施例では図2に示す火炎法合成装置を用いた。酸素、空気およびプロパンガスを14L/min. (0.5MPa), 1L/min. (0.05MPa)の流量で図3に示すスプレーノズルのガス導入部31及び32から導入し、ガス混合機33にて混合する。混合ガスはステンレス管34へ導入され、バーナー40にて化学炎を生成させる。

[0043] 一方、オクチル酸スズおよびオクチル酸アンチモンをモル比で0.96 : 0.04の割合でミネラルターペンに溶解させた溶液を溶液導入部35へ1分間に1~10gの量で導入されると共に、キャリアガス導入部36に入れられた空気ガスによって、混合機37及びステンレス管38を通過する。

[0044] 更に、フルイドノズル、エアノズル、リテーナーキャップ39を介してミストにされ、バーナー40にて化学炎中に導入される。化学炎の温度はプロパンガスとミネラルターペンの燃焼熱により約1600°Cに上昇し、その化学炎中にてSn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-δ}粉末が生成する。図2において生成した粉末は回収フィルター27にて回収され、その粉末回収量は20分間の運転で10gであった。

[0045] Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-δ}粉末についてX線回折装置(XRD)(図11)にて評価すると共に透過電子顕微鏡(TEM)(図4)にて形状観察した。Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-δ}粉末について、幅5.0mm 長さ25mm 深さ20mmの直方体の孔を有する鋼鉄製の容器に0.5g詰め、一軸加圧装置にて50kgf/m²の圧力を1分間かけて圧粉体とした。その嵩比重は該粒子の平均粒径の粒子が最密充填状態において求まる理論的嵩比重に対して、0.9となった。

[0046] また、その導電率は1.3S/cmであった。粉末の比表面積はBET値で78.6m²/gであった。また、接合する一次粒子同士の間隔距離(r_0)は、その該当する一次粒子同士の半径(r_1 、 r_2)の和より小さく、50

nm以下であった。 $Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-\delta}$ 40mgを、ジフェニルエーテル2.5mlに入れ、超音波分散機にて30分間混合し、 $Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-\delta}$ の分散液を調製した。ジフェニルエーテル10ml中に白金アセチルアセトナートを20.16mg、ヘキサデカンジオール260mgを入れ、110℃窒素気流中で30分間混合し、白金錯体を含む有機溶液を調製した。

[0047] 得られた溶液に界面活性剤としてオレイン酸85 μ L、オレイルアミン酸80 μ L入れ、220℃窒素気流中で30分間混合し、オレイン酸およびオレイルアミン酸で構成され、白金イオンを内包したミセルを含む溶液を調製した。上記溶液に水素化トリエチルホウ素リチウムテトラヒドロフラン溶液を1ml加え、270℃窒素気流中30分間混合することで、上記ミセル中に白金イオンを還元し、界面活性剤に覆われた白金微粒子の分散液を調製した。

[0048] 得られた分散液を200℃まで徐冷し、そこに上記 $Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-\delta}$ 分散液を混合して、270℃窒素気流中30分間混合し、界面活性剤で覆われた白金微粒子を $Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-\delta}$ 粉末表面に吸着させた。 $Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-\delta}$ 微粒子を室温にてろ過し、エタノールでの洗浄を数回行った。60℃にて乾燥後、電気炉にて300℃窒素中にて加熱処理し、さらに300℃0.4%水素（窒素ベース）中にて加熱処理して、Ptを担持した $Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-\delta}$ 電極粉末を得た。これら一連の作製手順を図5にまとめた。

[0049] このようにして得られたPtを担持した $Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-\delta}$ 電極粉末について、粉末X線回折測定を行った結果、図6に示す回折パターンが得られ、Ptと $Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-\delta}$ の存在を確認した。この際回折ピークの半値幅から得られる各粉末の結晶子径はPtが3.2nmであり、 $Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-\delta}$ は10nm~50nmであった。

[0050] なお、Ptの担持量は高周波誘導加熱発光分光法（ICP）を用いて19重量%であることを確認した。さらに、得られた粉末の形状観察をTEMにて行った（図7参照）。その結果、 $Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-\delta}$ 粉末は球形でその直径は平均10nmであり、各粒子ともお互いが結着し、三次元的に連鎖状に連

なっていた。このときの比表面積は $78 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET値)であった。

[0051] またPtは球形で、 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 表面に均一に分散して担持されており、その平均粒径は 3.0 nm (500個の粒子径を平均して算出)であった。また、Pt表面には厚さ数nmの被覆層が存在していた。得られた触媒については10重量%のフッ化水素酸にて酸処理を行った。

[0052] 以上の方法で得られた各電極粉末について、回転リングディスク電極を用いてCV測定を行った。電解液には 0.1 mol/l の過塩素酸水溶液を、参照極には標準水素電極 (RHE) を用いた。電位の走査速度は 0.1 V/sec とした。更に、 0.9 V 以上での電極材料の安定性を確認するため、 $0.05 \text{ V} \sim 1.3 \text{ V}$ まで電位範囲を100回掃引した後、 $0.05 \text{ V} \sim 1.0 \text{ V}$ の電位範囲でCVを測定した。

[0053] この測定手順を1セットとして、10セット以上 (1000サイクル以上の掃引)を行った。Pt 10重量%担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ におけるCV測定結果を図8に示す。比較として $0.05 \text{ V} \sim 1.0 \text{ V}$ の電位範囲で掃引した市販Pt担持炭素のCV測定結果を図9に示す。Pt担持炭素では電位の掃引に伴い $0.2 \text{ V} \sim 0.6 \text{ V}$ 付近の電流値が増加すると共に、炭素の劣化で生じたキノン基の酸化還元に伴うピークが 0.6 V 付近で現れている。

[0054] それに対し、Pt担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 電極では $0.2 \text{ V} \sim 0.6 \text{ V}$ 付近の電流値は各測定とも一定であり、 0.05 V から 0.4 V 付近での酸素吸着波に起因するピーク面積から求めた白金有効反応面積 (ECA) は $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (Pt) となった。なお、 300°C 0.4% 水素 (窒素ベース) 中にて加熱処理とフッ化水素酸で処理しない触媒のECAは $20 \text{ m}^2/\text{g}$ (Pt) であった。

[0055] セットのECAは1000セット目以降 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (Pt) となった (図10参照)。図10には市販されているPEFC用電極触媒 (Pt担持カーボン) でのECAの変化も示す。これより、 0.9 V 以上の高電位でもPt担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 電極は安定であり、サイクル数を重ねることで市販品は劣化するのに対し、Pt担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 電極のECAは1000サイク

ル付近で最大値 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ (Pt) となり、それ以降の減少は市販 Pt/C 触媒のそれに比べわずかであった。また二重層領域の変化は見られず、Pt 担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ は高電位で安定に性能を示すことが判明した。

実施例 2

[0056] ($\text{SnO}_{2-\delta}$ 担体)

本実施例でも図 2 に示す火炎法合成装置を用いた。合成の際の酸素、空気およびプロパンガス流量、化学炎の生成は実施例 1 と同じである。オクチル酸スズをミネラルターペンに溶解させた溶液を実施例 1 と同様の手法でミストにして、化学炎中に導入する。化学炎の温度はプロパンガスとミネラルターペンの燃焼熱により約 1600°C に上昇し、その化学炎中にて $\text{SnO}_{2-\delta}$ 粉末が生成する。

生成した粉末は回収フィルター 27 (図 2) にて回収され、その粉末回収量は 20 分間の運転で 7 g であった。 $\text{SnO}_{2-\delta}$ 粉末について XRD にて評価 (図 1 1 参照) すると共に透過走査電子顕微鏡 (STEM) (図 1 2 参照) にて形状観察した。

[0057] $\text{SnO}_{2-\delta}$ 粉末について、幅 5.0 mm 長さ 25 mm 深さ 20 mm の立方体の孔を有する鋼鉄製の容器に 0.5 g 詰め、一軸加圧装置にて $50 \text{ kgf}/\text{m}^2$ の圧力を 1 分間かけて圧粉体とした。その嵩比重は該粒子の平均粒径の粒子が最密充填状態において求まる理論的嵩比重に対して、 0.9 となった。その導電率は $0.4 \text{ S}/\text{cm}$ であった。粉末の比表面積は BET 値で $69.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、接合する一次粒子同士の間隔距離 (r_c) は、その該当する一次粒子同士の半径 (r_1 、 r_2) の和より小さく、 50 nm 以下であった。

実施例 3

[0058] ($\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ 担体)

本実施例でも図 2 に示す火炎法合成装置を用いた。合成の際の酸素、空気およびプロパンガス流量、化学炎の生成は実施例 1 と同じである。オクチル酸チタン、オクチル酸ニオブをミネラルターペンに溶解させた溶液を実施例 1 と

同様の手法でミストにして、化学炎中に導入する。化学炎の温度はプロパンガスとミネラルターペンの燃焼熱により約1600°Cに上昇し、その化学炎中にて $Ti_{0.95}Nb_{0.05}O_{2-\delta}$ 粉末が生成する。

[0059] 生成した粉末は回収フィルター27 (図2)にて回収され、その粉末回収量は20分間の運転で7.5 gであった。 $Ti_{0.95}Nb_{0.05}O_{2-\delta}$ 粉末についてXRDにて評価 (図13参照)すると共に透過走査電子顕微鏡 (STEM) (図14参照)にて形状観察した。 $Ti_{0.95}Nb_{0.05}O_{2-\delta}$ 粉末の圧粉体を作製しその空孔率を算出したところ40%であり、その導電率は0.2 (S/cm)であった。

[0060] 粉末の比表面積はBET値で78.0 m^2/g であった。また、接合する一次粒子同士の中心間距離 (r_c)は、その該当する一次粒子同士の半径 (r_1 、 r_2)の和より小さく、50 nm以下であった。さらにその粉末について、幅5.0 mm 長さ25 mm 深さ20 mmの直方体の孔を有する鋼鉄製の容器に0.5 g詰め、一軸加圧装置にて50 kgf/ m^2 の圧力を1分間かけて圧粉体とした。

[0061] その嵩比重は該粒子の平均粒径の粒子が最密充填状態において求まる理論的嵩比重に対して、0.85となった。その圧粉体を作製して空孔率を算出したところ40%であり、その導電率は0.1 S/cm未満であった。粉末の比表面積はBET値で72.3 m^2/g であった。また、接合する一次粒子同士の中心間距離 (r_c)は、その該当する一次粒子同士の半径 (r_1 、 r_2)の和より小さく、50 nm以下であった。

実施例 4

[0062] ($Sr(Ti_{0.9}Nb_{0.1})O_{3-\delta}$ 担体)

本実施例でも図2に示す火炎法合成装置を用いた。合成の際の酸素、空気およびプロパンガス流量、化学炎の生成は実施例1と同じである。オクチル酸ストロンチウム、オクチル酸チタン、オクチル酸ニオブをミネラルターペンに溶解させた溶液を実施例1と同様の手法でミストにして、化学炎中に導入する。化学炎の温度はプロパンガスとミネラルターペンの燃焼熱により約1600°Cに上昇し、その化学炎中にて $Sr(Ti_{0.9}Nb_{0.1})O_{3-\delta}$ 粉末が生成する。

[0063] 生成した粉末は回収フィルター27 (図2)にて回収され、その粉末回収量は20分間の運転で8.5 gであった。Sr(Ti_{0.9}Nb_{0.1})O_{3-δ}粉末についてXRDにて評価 (図15参照)すると共に透過走査電子顕微鏡 (STEM) (図16参照)にて形状観察した。Sr(Ti_{0.9}Nb_{0.1})O_{3-δ}粉末について、幅5.0 mm 長さ25 mm 深さ20 mmの直方体の孔を有する鋼鉄製の容器に0.5 g詰め、一軸加圧装置にて50 kgf/m²の圧力を1分間かけて圧粉体とした。

[0064] その嵩比重は該粒子の平均粒径の粒子が最密充填状態において求まる理論的嵩比重に対して、0.9となった。その導電率は0.2 S/cmであった。粉末の比表面積はBET値で67.8 m²/gであった。また、接合する一次粒子同士の中心間距離 (r_c)は、その該当する一次粒子同士の半径 (r₁、r₂)の和より小さく、50 nm以下であった。

実施例 5

[0065] ((La_{0.6}Sr_{0.4})TiO_{3-δ}担体)

本実施例でも図2に示す火炎法合成装置を用いた。合成の際の酸素、空気およびプロパンガス流量、化学炎の生成は実施例1と同じである。オクチル酸ランタン、オクチル酸ストロンチウム、オクチル酸チタンをミネラルターペんに溶解させた溶液を実施例1と同様の手法でミストにして、化学炎中に導入する。化学炎の温度はプロパンガスとミネラルターペンの燃焼熱により約160°Cに上昇し、その化学炎中にて(La_{0.6}Sr_{0.4})TiO_{3-δ}粉末が生成する。

[0066] 生成した粉末は回収フィルター27 (図2)にて回収され、その粉末回収量は20分間の運転で10 gであった。(La_{0.6}Sr_{0.4})TiO_{3-δ}粉末についてXRDにて評価 (図17参照)すると共に透過走査電子顕微鏡 (STEM) (図18参照)にて形状観察した。(La_{0.6}Sr_{0.4})TiO_{3-δ}粉末について、幅5.0 mm 長さ25 mm 深さ20 mmの直方体の孔を有する鋼鉄製の容器に0.5 g詰め、一軸加圧装置にて50 kgf/m²の圧力を1分間かけて圧粉体とした。

[0067] その嵩比重は該粒子の平均粒径の粒子が最密充填状態において求まる理論的嵩比重に対して、0.9となった。その導電率は0.7 S/cmであった。粉末の比表面積はBET値で70.7 m²/gであった。また、接合する一

次粒子同士の中心間距離 (r_c) は、その該当する一次粒子同士の半径 (r_1 、 r_2) の和より小さく、50 nm以下であった。

実施例 6

[0068] (コロイド法による Pt 20 重量%担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 触媒)

前述の実施例と同様に火炎法合成装置にて $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 粉末を合成し、XRDにて結晶相を評価すると共に透過電子顕微鏡 (TEM) (図4参照)にて形状観察した。

[0069] 次に図19の作製手順に従い塩化白金酸六水和物2.7 gを300mlの超純水に溶解させ、更に亜硫酸ナトリウム15.3 gを加え攪拌した。その溶液を1400mlの水で希釈し、NaOHを用いて溶液のpHを5に調整した。その後、過酸化水素を120ml加え、NaOHでpHを5に再調整した。

[0070] 得られた溶液に $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 粉末4 gを分散させた300mLの超純水を混合し、95°Cにて1時間攪拌した。室温まで冷却した後、濾過し、超純水及びアルコールでの洗浄を行い、80°Cにて乾燥し、Pt担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 触媒粉末を得た。Ptの担持量は高周波誘導加熱発光分光法 (ICP) を用いて16重量%であることを確認した。

[0071] さらに、得られた粉末形状観察をTEMにて行った(図20参照)。 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ の各粒子ともお互いが結着し、三次元的に連鎖状に連なっていた。またPtは球形で、 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 表面に均一に分散して担持されており、その平均粒径は1.5 nm (500個の粒子径を平均して算出)であった。

[0072] 以上の方法で得られた各電極粉末について、回転リングディスク電極を用いてCV測定を行った。電解液には0.1 mol/lの過塩素酸水溶液を、参照極には標準水素電極 (RHE) を用いた。電位の走査速度は0.1 V/secとした。0.05 V~1.3 Vでの電位掃引を100回繰り返した後のCV測定結果を図21に示す。Pt担持 $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 電極では0.2 V~0.6 V付近の電流値は各測定とも一定であり、0.05 Vから0.4 V付近での酸素吸着波に起因するピーク面積から求めた白金有効反応面積 (ECA) は57 m²/g (Pt)、再現性を確認するため、同条件で作製した別

のPt担持Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-δ}触媒での測定では60m²/g (Pt)となった。

[0073] これより、0.9V以上の高電位でもPt担持Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-δ}電極は劣化がなく安定に性能を示すことが判明した。また表1に示すとおり対流ポルタンメトリから測定したPt担持Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-δ}触媒の活性支配電流密度は6.78mA/cm² (0.70V) となり、市販Pt/C触媒より活性が向上していることも確認した。ここで、表1は、Pt担持Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-δ}触媒の活性支配電流密度を示す表である。

[0074] [表1]

電位 (V vs. RHE)	活性支配電流密度 (mA/cm ²)
0.7	6.78
0.76	3.04
0.8	1.53

実施例 7

[0075] (コロイド法によるPt 10重量%担持TiN触媒)

図22の作製手順に従い塩化白金酸六水和物1.35gを150mlの超純水に溶解させ、更に亜硫酸ナトリウム7.7gを加え攪拌した。その溶液を700mlの水で希釈し、NaOHを用いて溶液のpHを5に調整した。

[0076] その後、過酸化水素を60ml加え、NaOHでpHを5に再調整した。得られた溶液にTiN粉末2gとカタラーゼ0.47gを分散させた150mLの超純水を混合し、室温にて1時間攪拌した。濾過及び超純水及びアルコールでの洗浄を行い、80℃にて乾燥し、Pt担持TiN触媒粉末を得た。Ptの担持量は高周波誘導加熱発光分光法 (ICP) を用いて10重量%であることを確認した。

[0077] さらに、得られた粉末形状観察をTEMにて行った (図23参照)。TiNの各粒子は立方体もしくは直方体で、Ptは球形でありその平均粒径は約1nmであった。

産業上の利用可能性

[0078] 近年注目されている、燃料電池自動車ではPEFCが採用されている。それに利用される電極材料は炭素を担体として1nm~20nmの粒子径をもつ貴金属微粒子を担持させたものを利用している。しかし、自動車用では、走行中の加減速に対応した頻繁な負荷変動・起動停止が生じ、その際カソードの電位は0.9V以上に達する。この0.9V以上の高い電位において、炭素は酸化反応により、著しく劣化する。

[0079] 本発明の電極担体は、炭素を全く用いていないため、0.9V以上の高電位においても安定で、高い導電性を兼ね備えており、高い非表面軌跡を有していることから、1nm~20nmの粒子径をもつ貴金属微粒子を担持させることができ、耐久性と高い触媒活性が実現できた。従って、PEFCを搭載した電気自動車等へ利用が期待される。

符号の説明

- [0080]
- 1 酸化物または窒化物担体
 - 2 白金ナノ粒子
 - 2 1 空気
 - 2 2 燃料ガス（プロパン）・酸素
 - 2 3 原料溶液
 - 2 4 スプレーノズル
 - 2 5 化学炎
 - 2 6 一次粒子融合体
 - 2 7 一次粒子融合体回収フィルター
 - 2 8 回収器
 - 3 1 ガス導入部
 - 3 2 ガス導入部
 - 3 3 ガス混合機
 - 3 4 ステンレス管
 - 3 5 溶液導入部
 - 3 6 キャリヤガス導入部

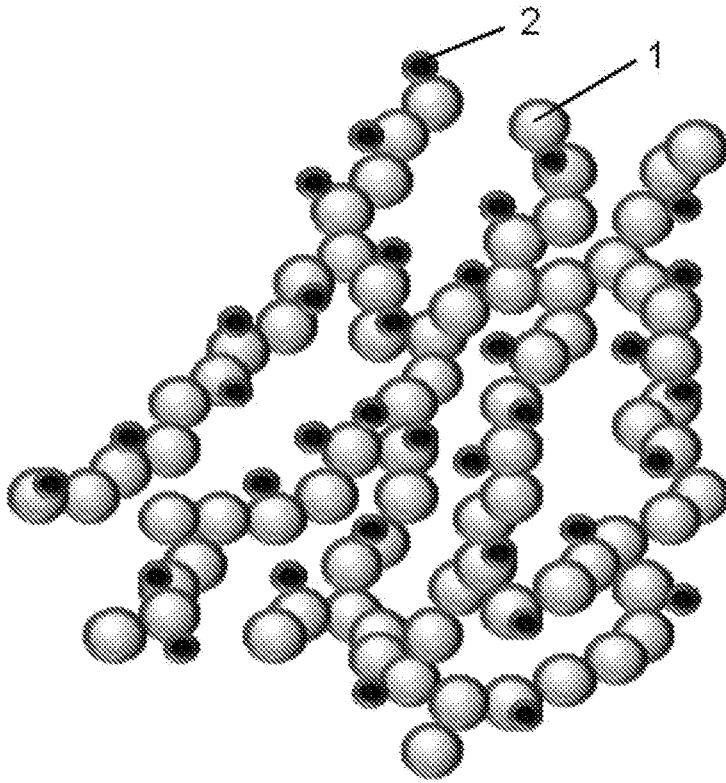
- 37 混合機
- 38 ステンレス管
- 39 リテーナーキャップ
- 40 バーナー

請求の範囲

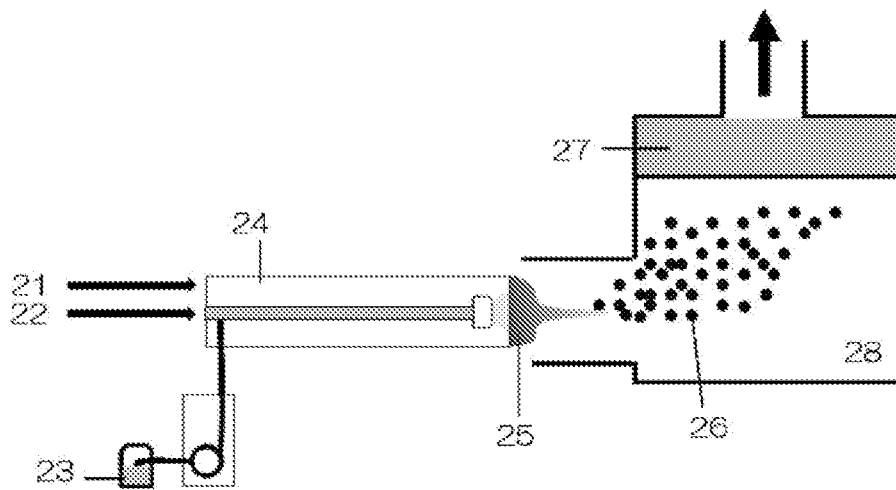
- [請求項1] 希土類、アルカリ土類、遷移金属、ニオブ、ビスマス、スズ、アンチモン、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、タンタル、タングステンから選ばれる一種以上の金属酸化物一次粒子融合体であり、該融合体は5 nm～100 nmの大きさをもつ金属酸化物の一次粒子の少なくとも80%以上が5個以上相互に融着結合して、連鎖状または房状のストラクチャ構造を形成していることを特徴とする電極触媒用担体。
- [請求項2] 請求項1において、一次粒子融合体は、その嵩比重が該一次粒子の最密充填状態における理論的嵩密度に対して、0.1～0.95の値をもち、かつ、導電率が0.1～1000 S/cmであることを特徴とする電極触媒用担体。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の電極触媒用担体に、平均粒子径が1～20 nmの貴金属および／または貴金属を含む合金を、1～50重量%担持することを特徴とする電極触媒。
- [請求項4] 前記電極触媒は化学炎法またはプラズマ法で製造された前記電極触媒用担体を用いてなることを特徴とする請求項3に記載の電極触媒。
- [請求項5] 遷移金属、スズ、アンチモン、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、タンタル、タングステンから選ばれる一種以上の金属酸化物一次粒子融合体を、500℃以上の高温場で窒素ガスまたはアンモニア雰囲気中で還元処理して、少なくとも一部が金属窒化物であり、該融合体は5 nm～100 nmの大きさをもつ一部が金属窒化物の結晶子の、少なくとも80%以上が5個以上相互に融着結合して、連鎖状または房状のストラクチャ構造を形成している担体であることを特徴とする電極触媒用担体。
- [請求項6] 請求項5に記載の電極触媒用担体に、平均粒子径が1～20 nmの貴金属および／または貴金属を含む合金を、1～50重量%担持することを特徴とする電極触媒。

- [請求項7] 請求項6に記載の電極触媒の表面の一部を覆う被覆担体材料を酸処理によって除いたことを特徴とする電極触媒。
- [請求項8] 請求項7に記載の電極触媒を用いた燃料電池。

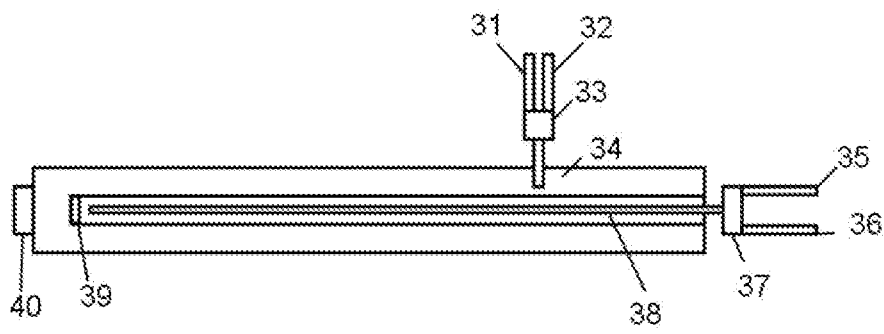
[図1]



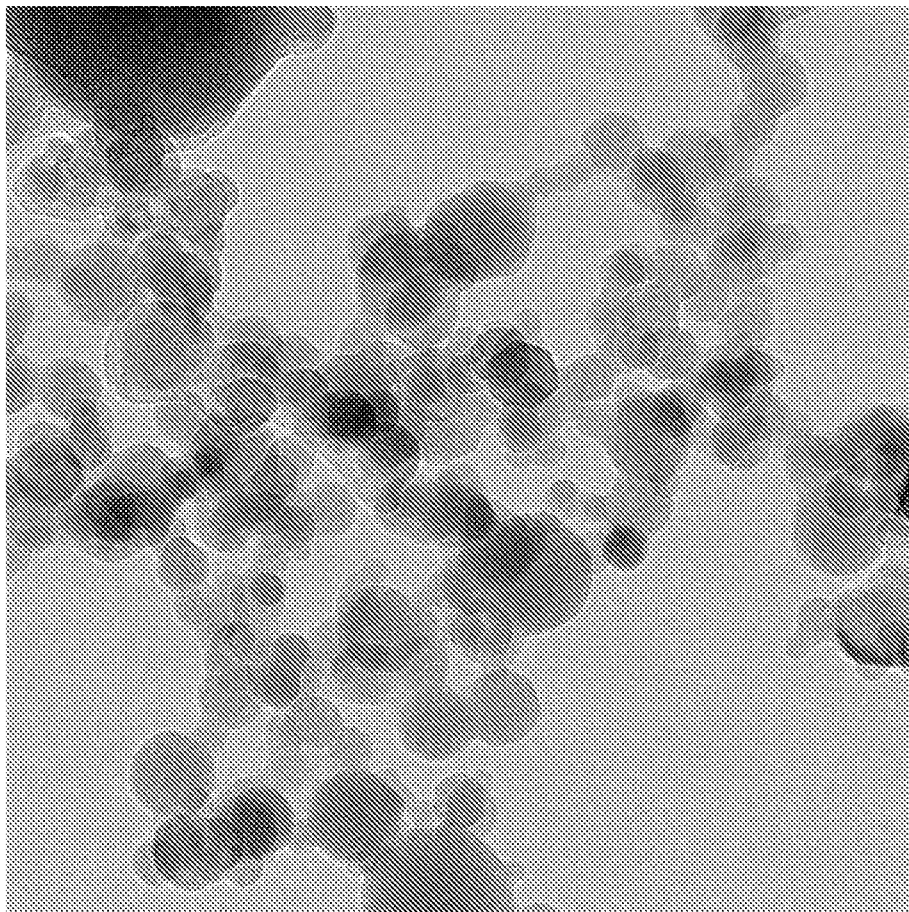
[図2]



[图3]



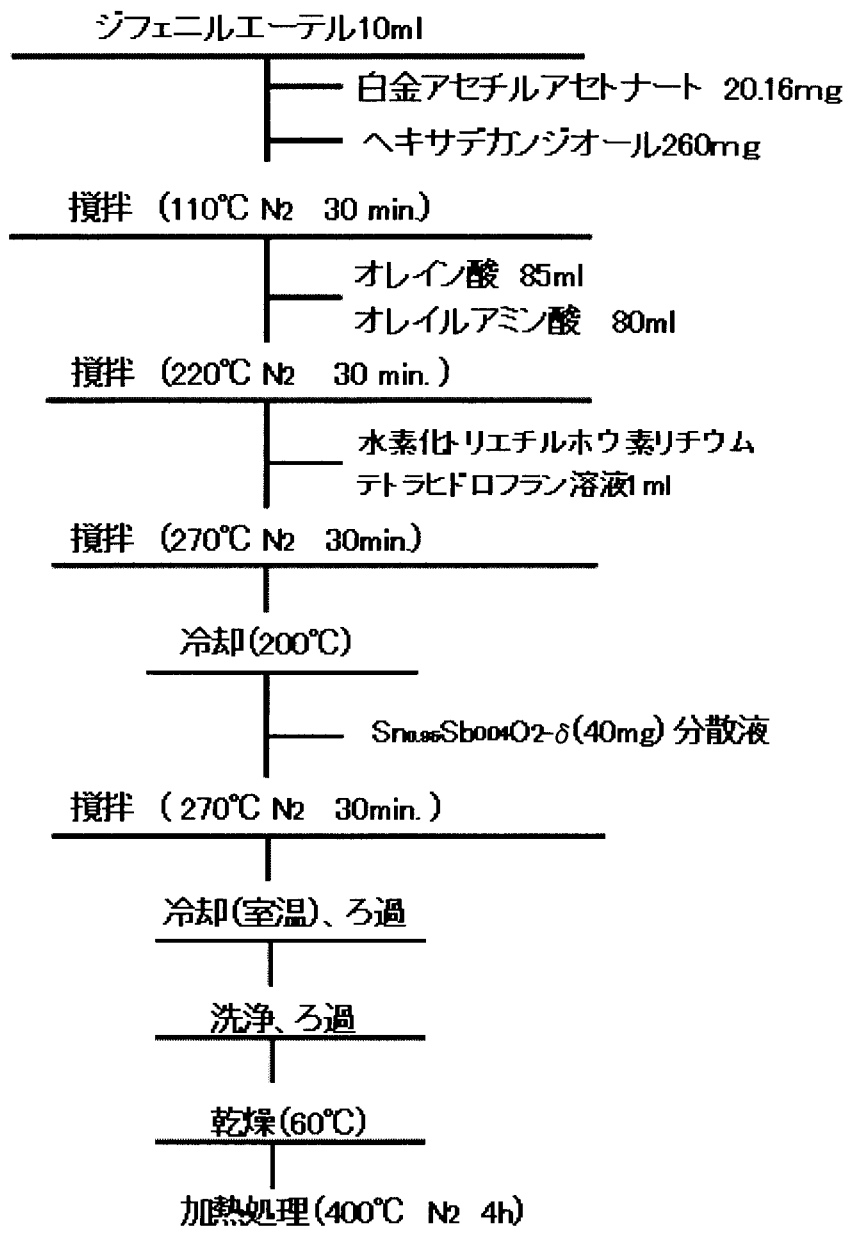
[图4]



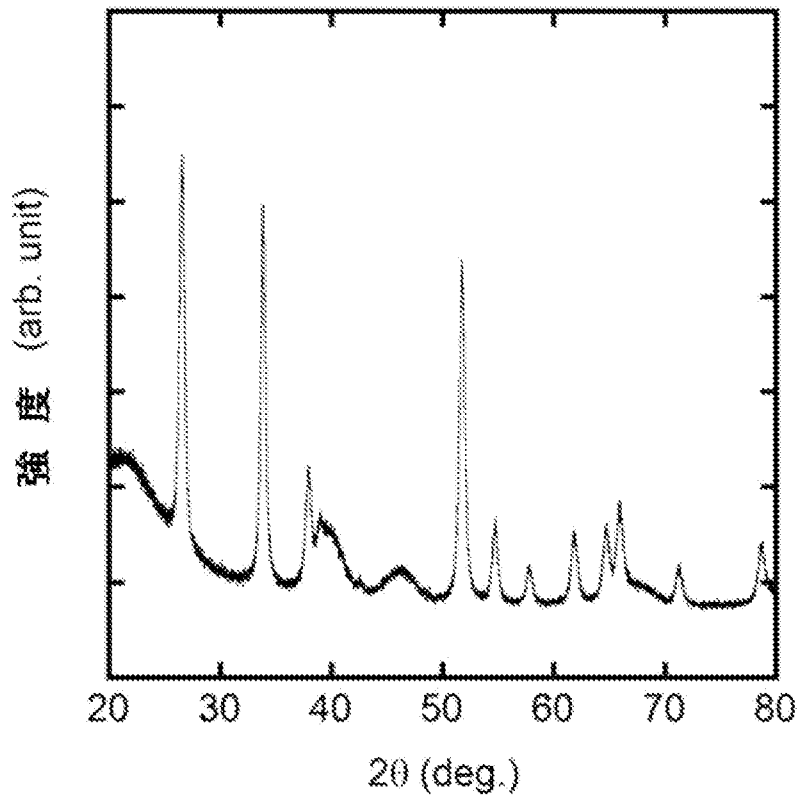
4x100k1.tif

20 nm
HV = 20.0kV
Direct Mag: 100000x

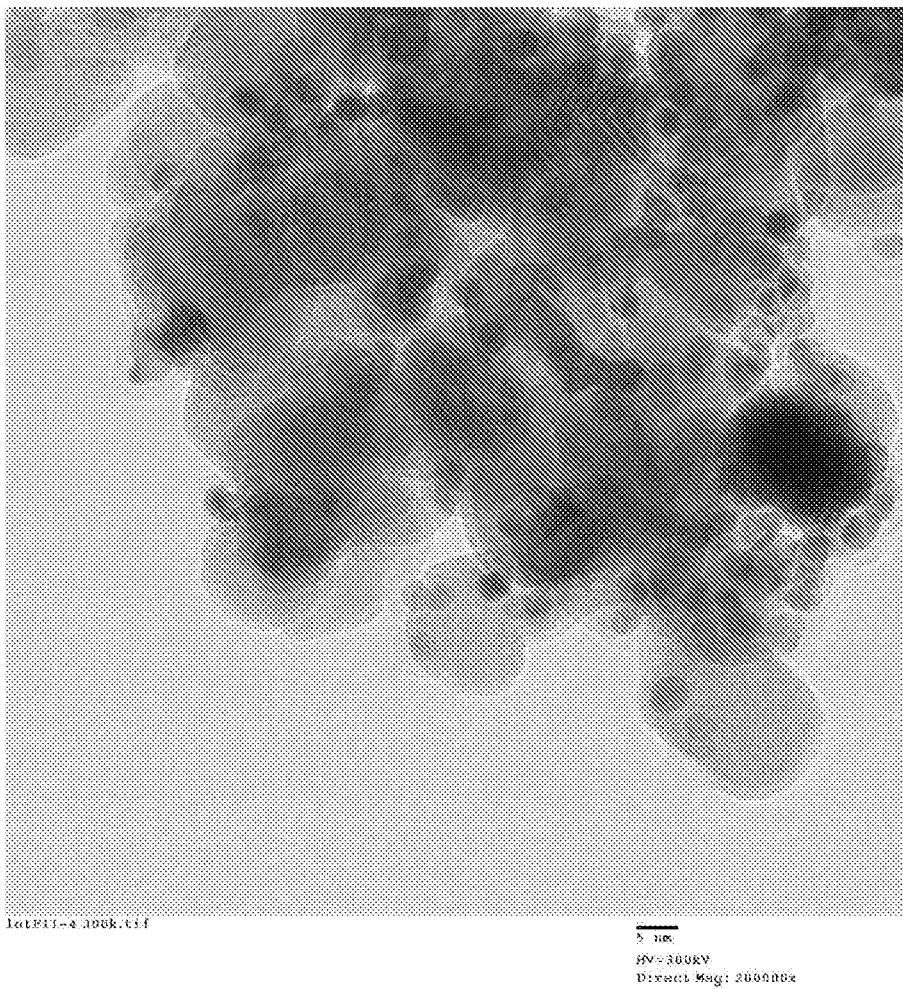
[図5]



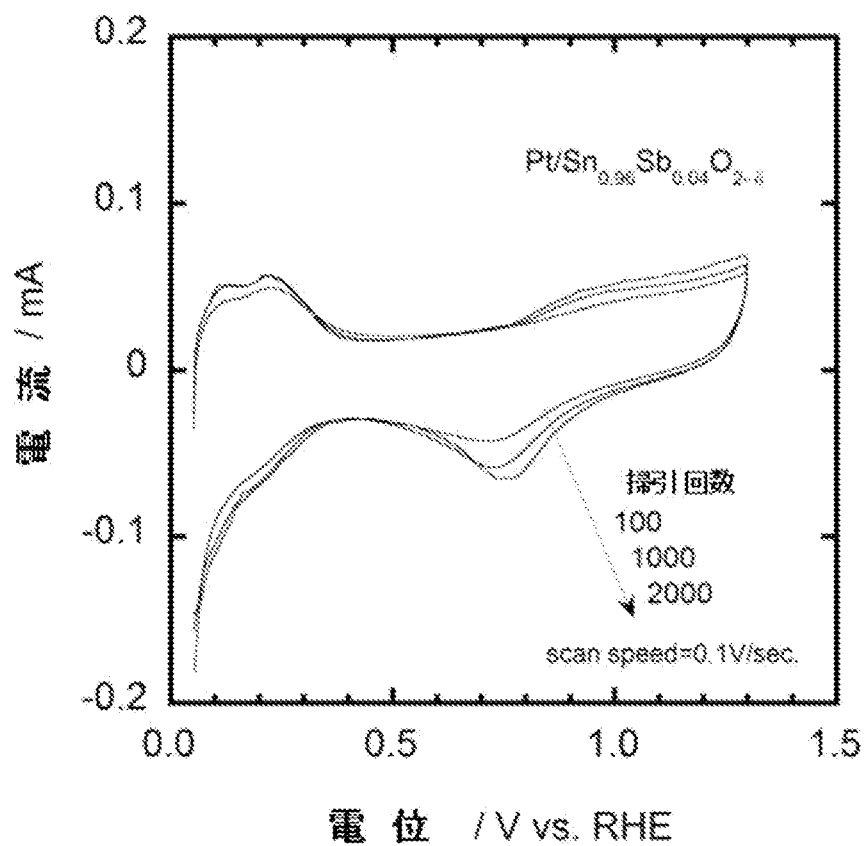
[图6]



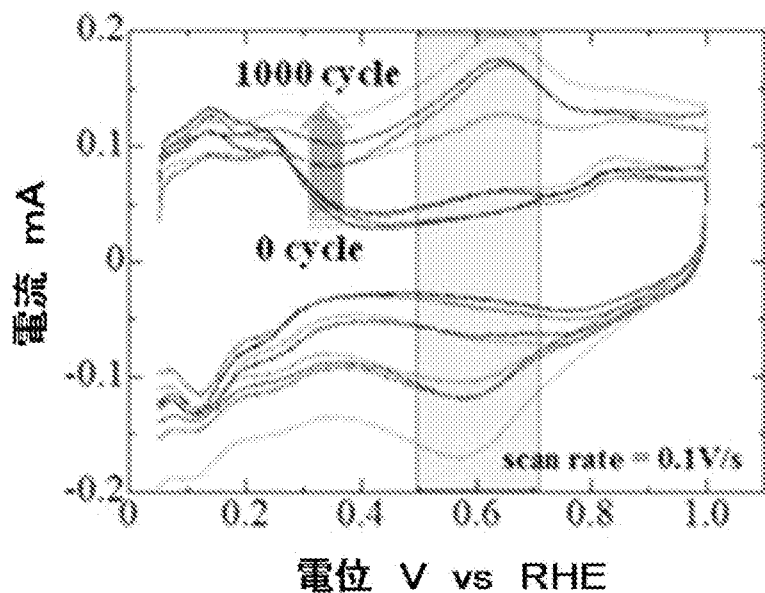
[图7]



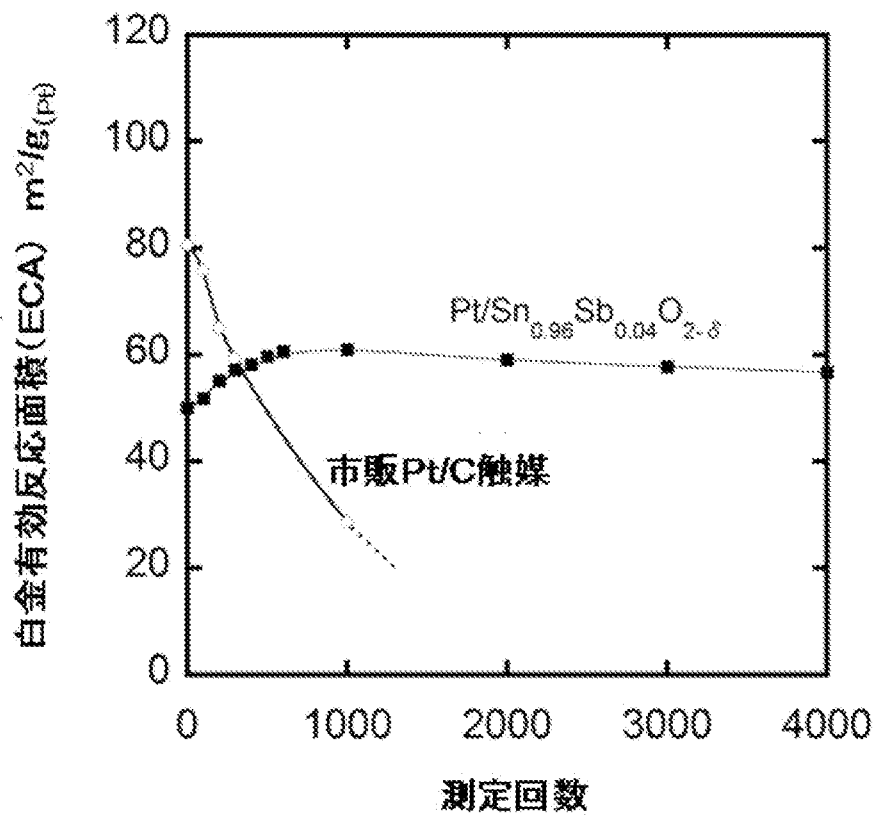
[図8]



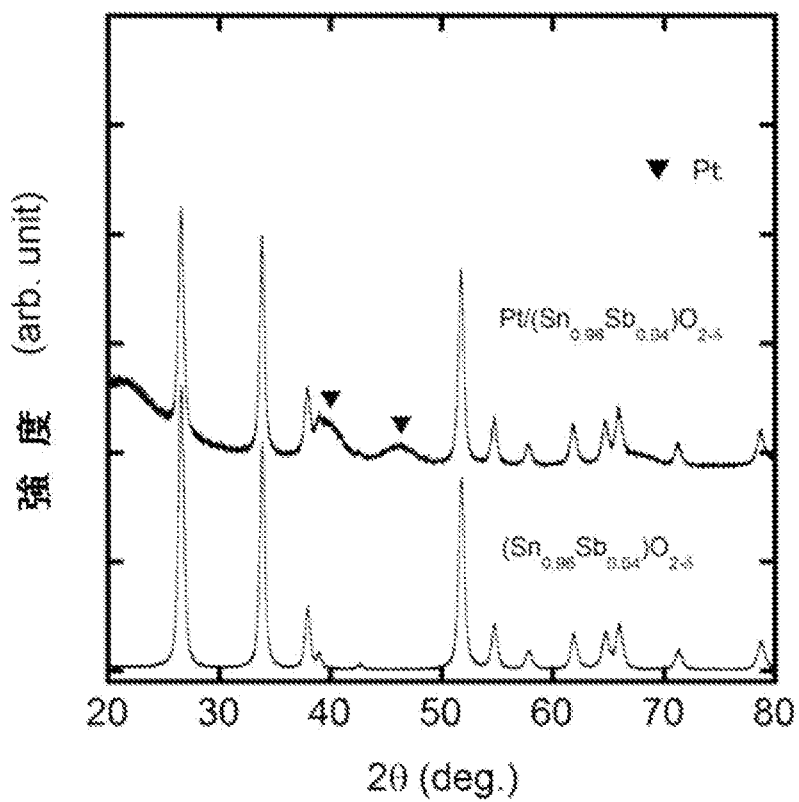
[図9]



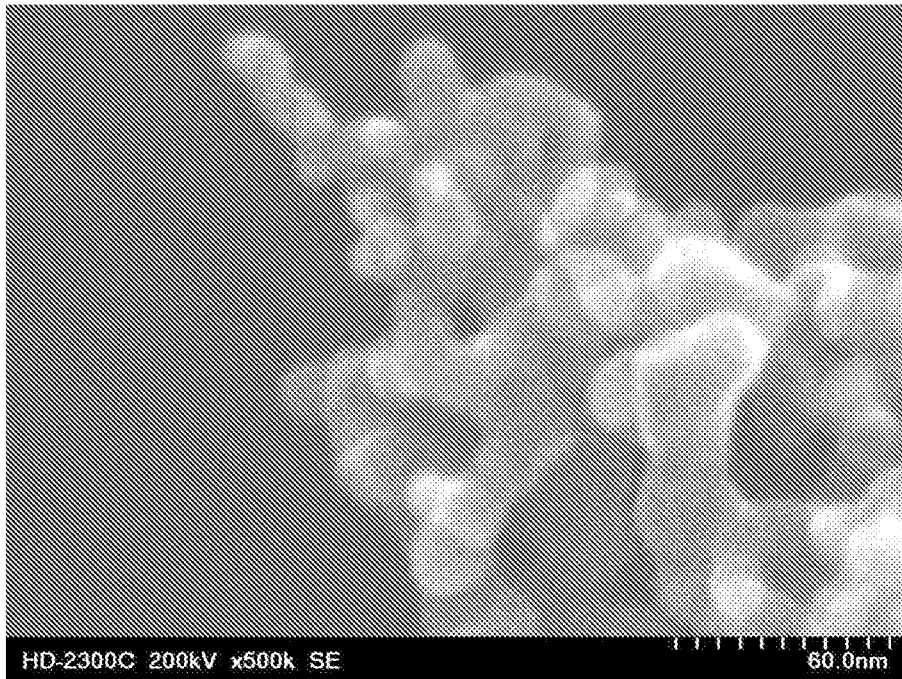
[図10]



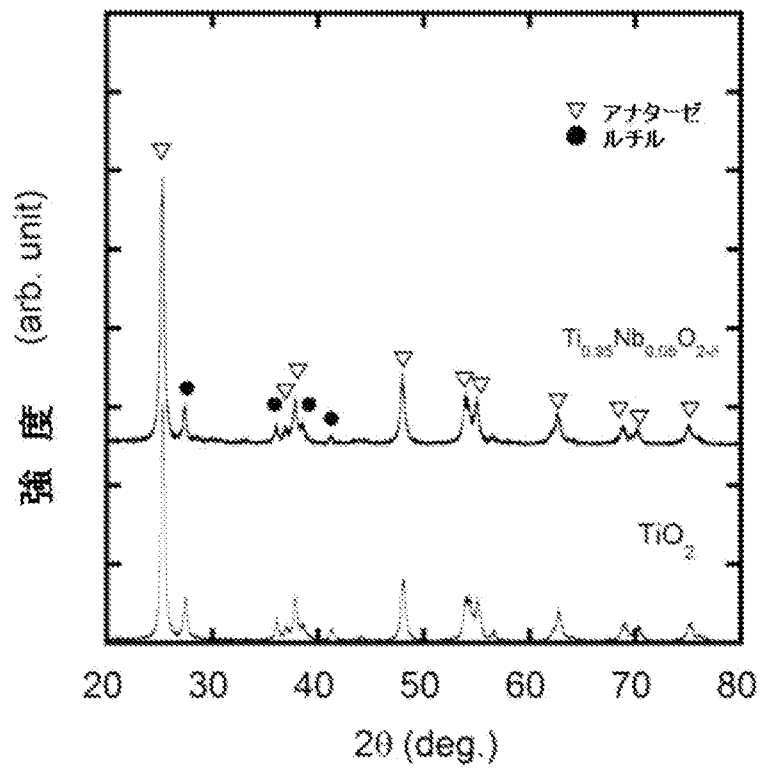
[図11]



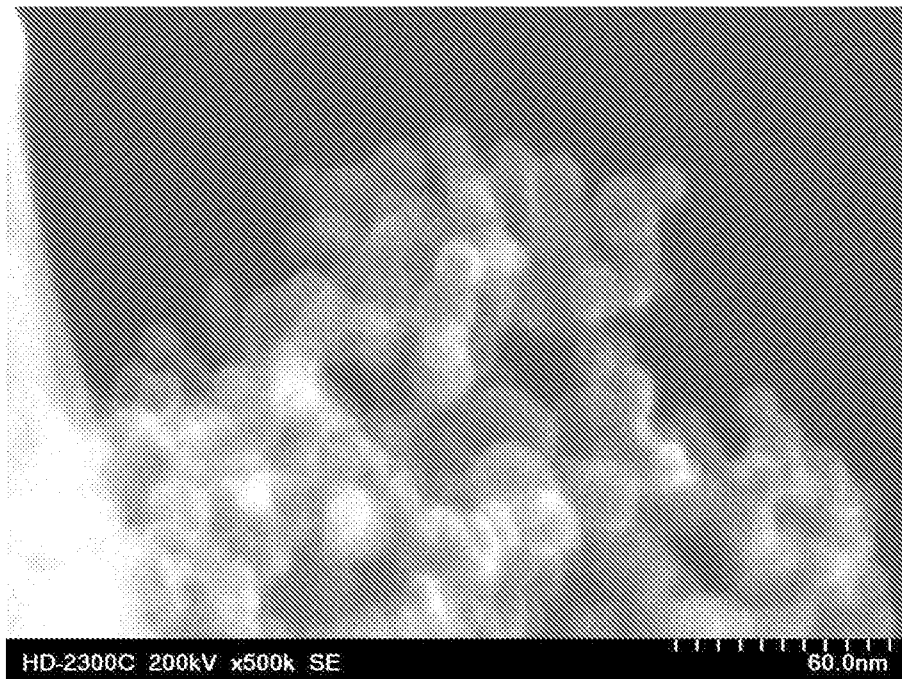
[図12]



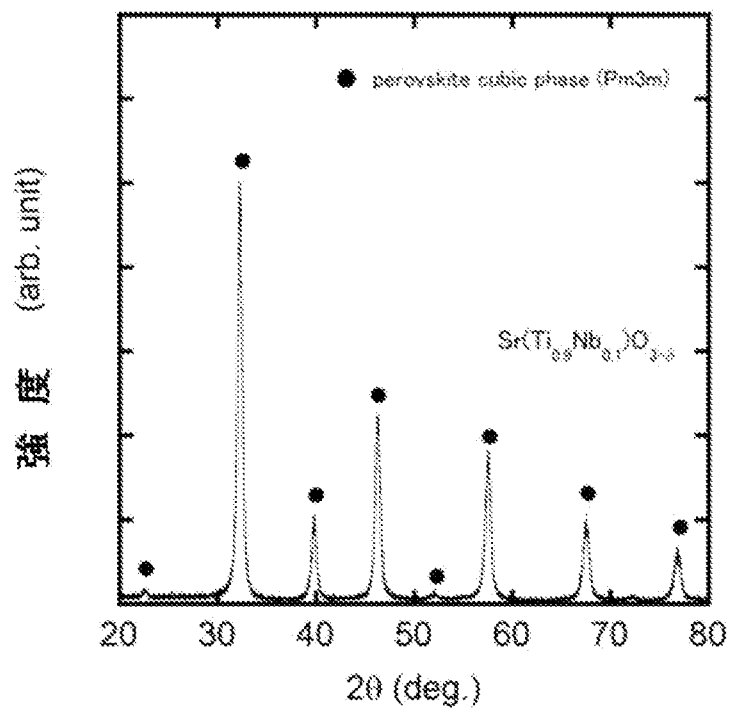
[図13]



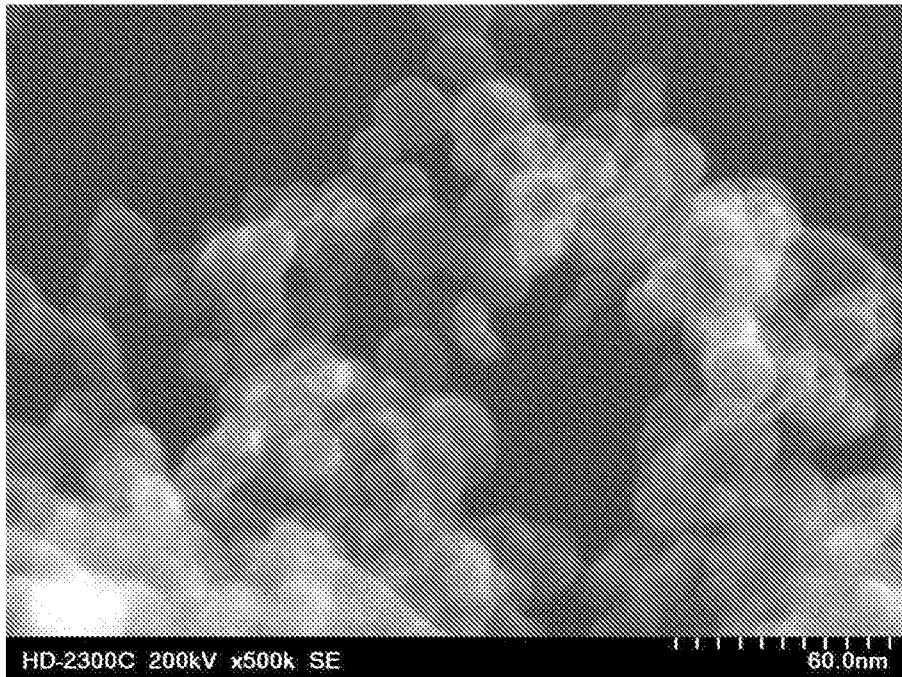
[図14]



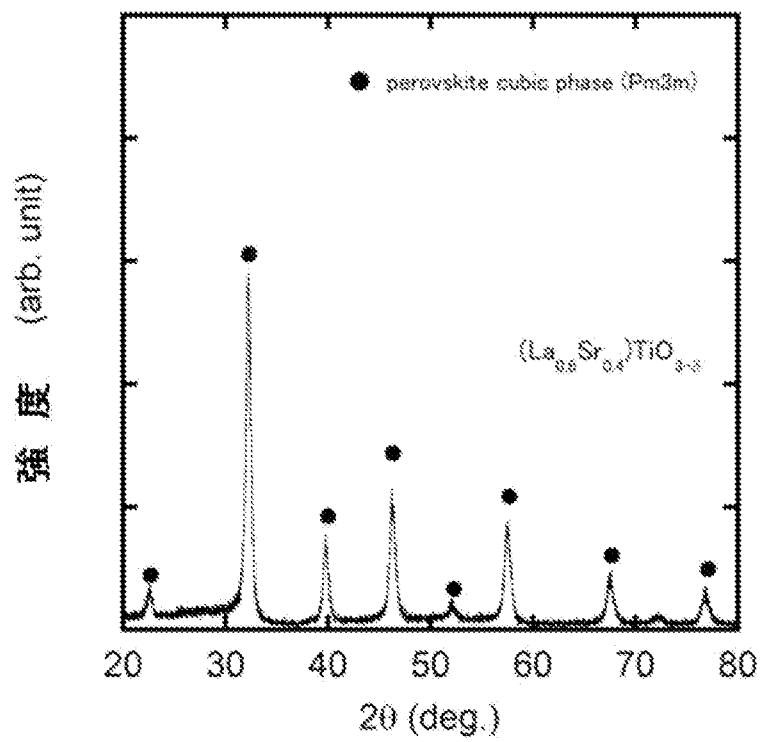
[図15]



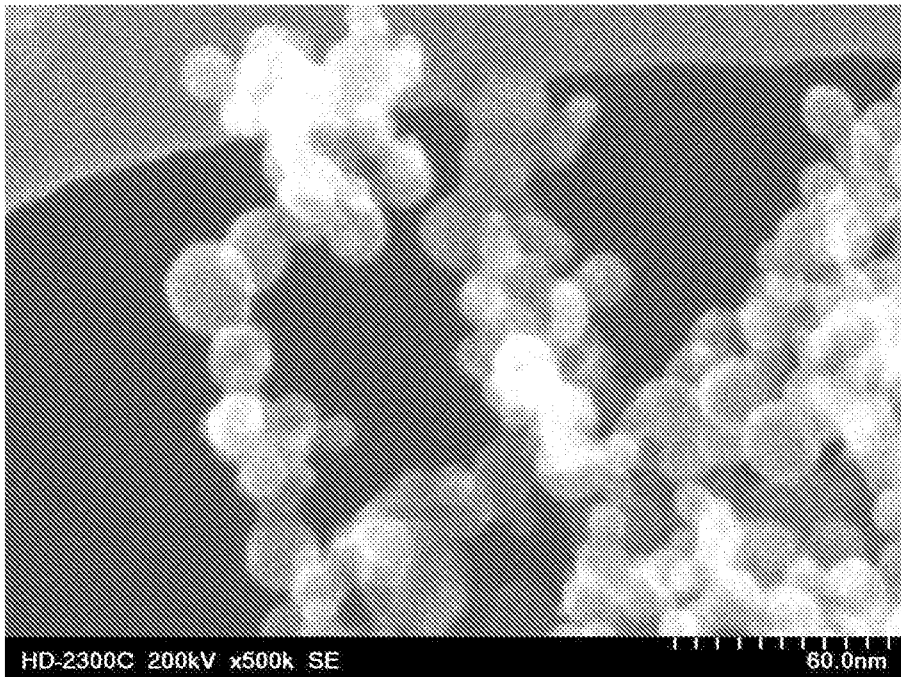
[図16]



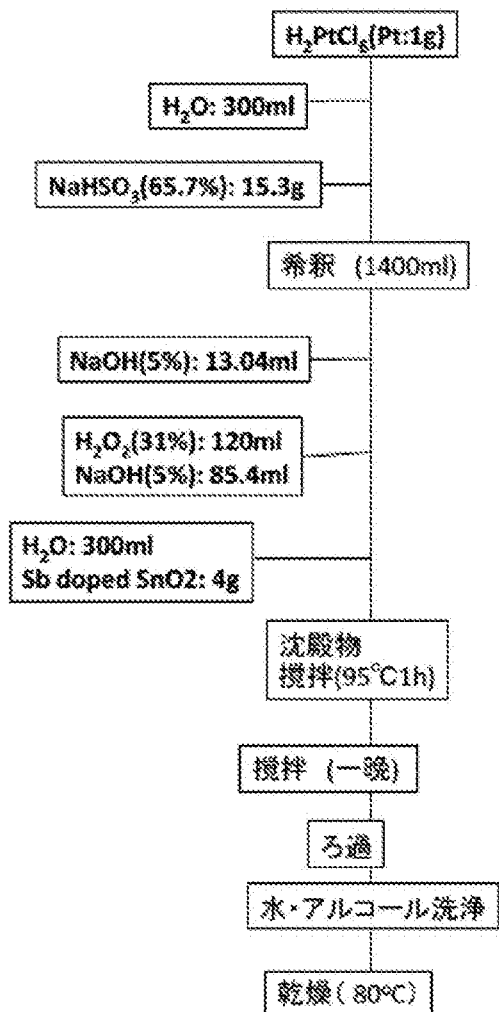
[図17]



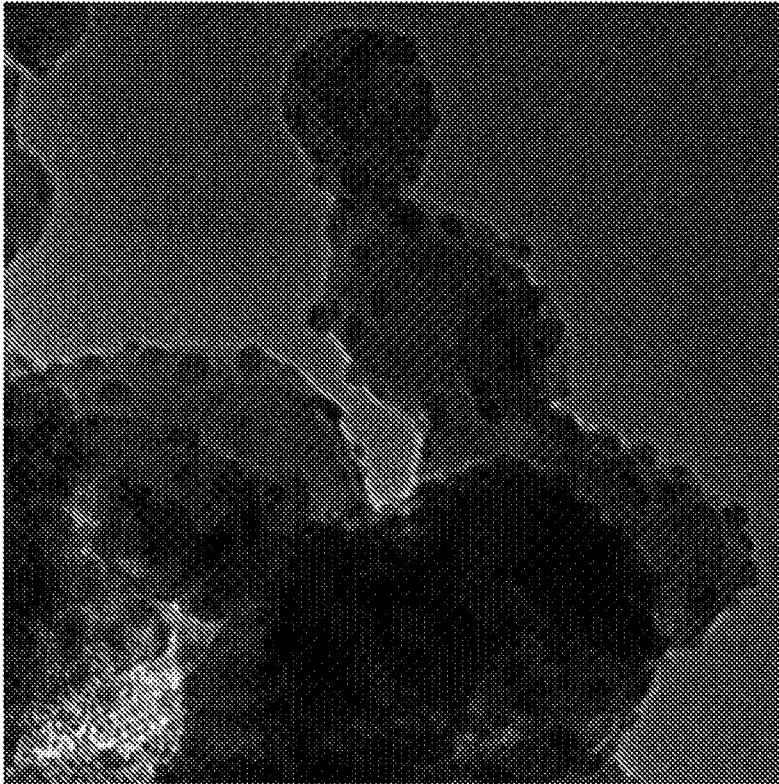
[図18]



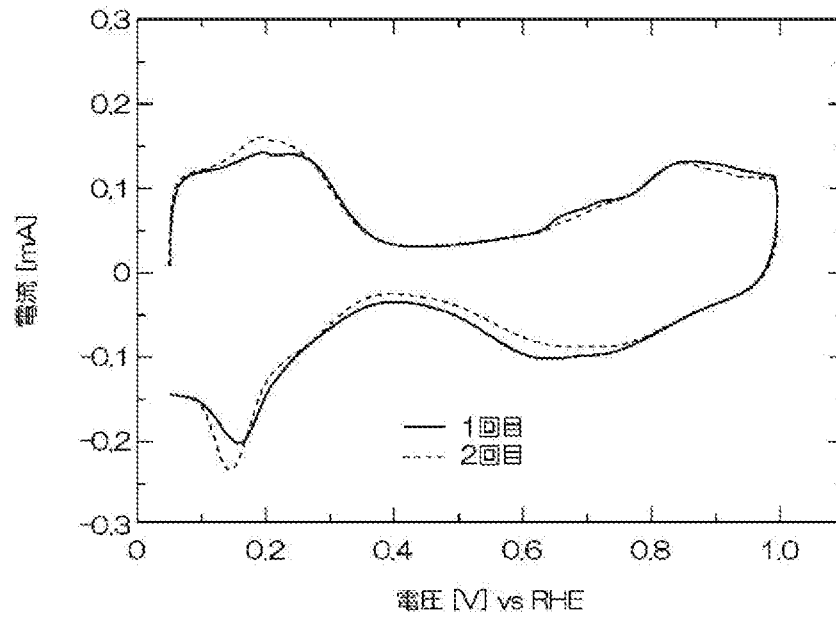
[図19]



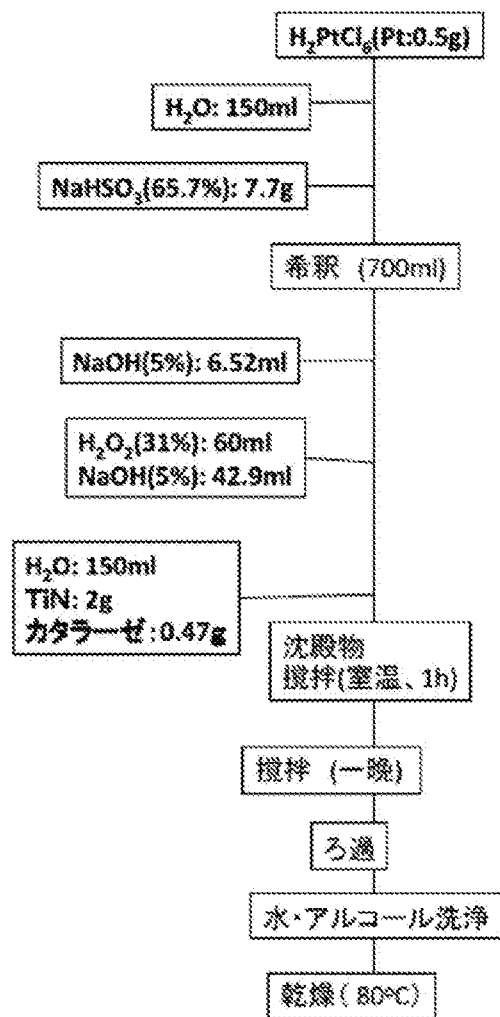
[図20]



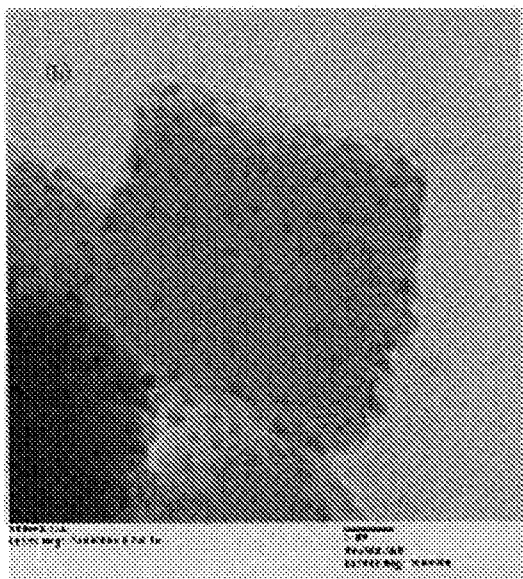
[図21]



[図22]



[図23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/86(2006.01) i, B01J23/644(2006.01) i, B01J35/10(2006.01) i, B01J37/08
(2006.01) i, H01M8/10(2006.01) n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/86-4/98, B01J21/00-38/74, H01M8/10

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/060582 A1 (Kyushu University), 14 May 2009 (14.05.2009), paragraphs [0026], [0027], [0041], [0043], [0058] to [0062], [0069]; claims; drawings & US 2010/233574 A1 & EP 2214237 A1 & CA 2703990 A1 & CN 101884127 A & KR 10-2010-93525 A	1-3 4-8
A	JP 2007-141624 A (Canon Inc.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims (Family: none)	1-8
A	JP 2006-224095 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 31 August 2006 (31.08.2006), claims (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January, 2011 (20.01.11)

Date of mailing of the international search report

01 February, 2011 (01.02.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071106

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 2006-210135 A (Sony Corp.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims (Family: none)	1-8
A	JP 2005-149742 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 09 June 2005 (09.06.2005), claims (Family: none)	1-8
A	JP 2004-363056 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 24 December 2004 (24.12.2004), claims (Family: none)	1-8
A	JP 2000-48833 A (Toyota Motor Corp.), 18 February 2000 (18.02.2000), paragraphs [0025], [0046], [0047] (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071106

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071106

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. In this connection, the invention of claim 1 and the invention of claims 5-8 are considered to be linked only by the technical feature of "a carrier for an electrode catalyst, which uses a primary particle fused body of metal oxide of one or more metals selected from among transition metals, tin, antimony, zirconium, molybdenum, indium, tantalum and tungsten, and which has a chain-like or tufted structure". This technical feature, however, has been disclosed, for example, by document WO 2009/060582 A1 (Kyushu University), 14 May 2009 (14.05.2009), paragraphs [0026], [0027], [0041], [0043], [0058]-[0062] and [0069], claims and drawings. Consequently, it is obvious that the technical feature cannot be a special technical feature by itself.

The inventions of claims 1-8 are therefore considered to be composed of the invention of claims 1-4 and the invention of claims 5-8, and this international application is considered to contain the above-mentioned two inventions that do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/86(2006.01)i, B01J23/644(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/86-4/98, B01J21/00-38/74, H01M8/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2009/060582 A1 (国立大学法人九州大学) 2009.05.14, 段落0026, 0027, 0041, 0043, 0058-0062, 0069, 請求の範囲, 図面 & US 2010/233574 A1 & EP 2214237 A1 & CA 2703990 A1 & CN 101884127 A & KR 10-2010-93525 A	1-3 4-8
A	JP 2007-141624 A (キヤノン株式会社) 2007.06.07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
<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 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.01.2011	国際調査報告の発送日 01.02.2011	
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) 浅井 雅弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 3950

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-224095 A (株式会社日本触媒) 2006.08.31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2006-210135 A (ソニー株式会社) 2006.08.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2005-149742 A (日産自動車株式会社) 2005.06.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-363056 A (日産自動車株式会社) 2004.12.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-48833 A (トヨタ自動車株式会社) 2000.02.18, 段落0025, 0046, 0047 (ファミリーなし)	1-8

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求項1に係る発明と、請求項5-8に係る発明は、『遷移金属、スズ、アンチモン、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、タンタル、タングステンから選ばれる一種以上の金属酸化物一次粒子融合体を用いた電極触媒用担体であり、連鎖状または房状のストラクチャ構造を形成している』という事項においてのみ連関しているが、当該事項は、例えば文献：WO 2009/060582 A1（国立大学法人九州大学）2009.05.14，段落0026，0027，0041，0043，0058-0062，0069，請求の範囲，図面に開示されているから、当該事項のみでは、特別な技術的特徴とはなり得ないことは明らかである。

してみれば、請求項1-8に係る発明は、それぞれ請求項1-4，5-8の発明からなり、この国際出願は、発明の単一性を満たさない上記2つの発明を含むものといえる。