

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年5月14日 (14.05.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/060777 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 27/24 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/069747
- (22) 国際出願日: 2008年10月30日 (30.10.2008)
- (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2007-287231 2007年11月5日 (05.11.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人横浜国立大学 (NATIONAL UNIVERSITY
CORPORATION YOKOHAMA NATIONAL UNI-
VERSITY) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ
谷区常盤台79番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 健一郎
(OTA, Ken-ichiro) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市
保土ヶ谷区常盤台79番1号国立大学法人横浜国
立大学内 Kanagawa (JP). 光島 重徳 (MITSUSHIMA,

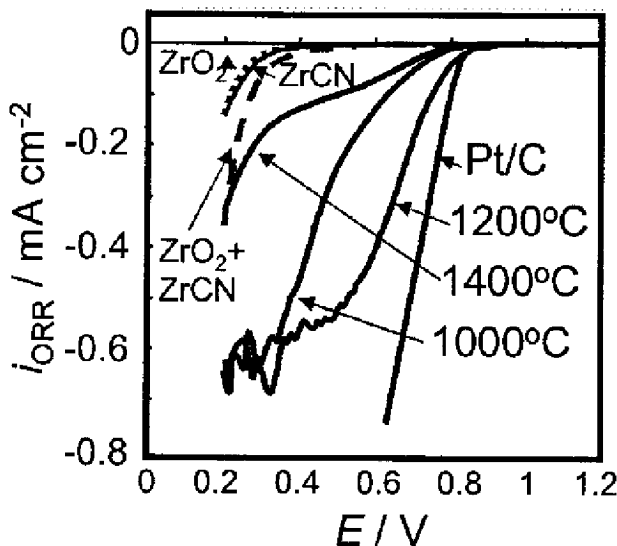
- Shigenori) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ
谷区常盤台79番1号国立大学法人横浜国立大学内
Kanagawa (JP). 石原 顕光 (ISHIARA, Akimitsu) [JP/JP];
〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番
1号国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 大
城 善郎 (OHGI, Yoshiro) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県
横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号国立大学法人横
浜国立大学内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 赤尾 謙一郎, 外 (AKAO, Kenichiro et al.); 〒
1040031 東京都中央区京橋3-3-4 京橋日英ビル
4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE CATALYST AND OXYGEN REDUCTION ELECTRODE FOR POSITIVE ELECTRODE USING THE ELECTRODE CATALYST

(54) 発明の名称: 電極触媒及びそれを用いた正極用酸素還元電極

[[図5]]



(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide an electrode catalyst, which can improve the performance of an oxygen reduction catalyst of a solid polymer electrolyte fuel cell, and an oxygen reduction electrode for a positive electrode using the electrode catalyst. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] An electrode catalyst for an oxygen reduction electrode, for use as a positive electrode in a solid polymer electrolyte fuel cell. The electrode catalyst is produced by oxidizing ZrCN. In the X-ray diffraction of the electrode catalyst, ZrCN and ZrO₂ are detected. The electrode catalyst has an ionization potential of 5.0 to 6.0 eV. In an X-ray photoelectron spectroscopic analysis of the electrode catalyst, ZrO₂ is detected.

(57) 要約: 【課題】固体高分子形燃料電池の酸素還元触媒能を向上させることができる電極触

媒、及びそれを用いた正極用酸素還元電極を提供する。【解決手段】固体高分子形燃料電池の正極として用いられる酸素還元電極用の電極触媒であって、ZrCNを酸化して得られ、X線回折によりZrCNとZrO₂が検出され、かつイオン化ポテンシャルが5.0~6.0eVであり、X線光電子分光によりZrO₂が検出される。

WO 2009/060777 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,

SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

電極触媒及びそれを用いた正極用酸素還元電極

技術分野

[0001] 本発明は、固体高分子形燃料電池に用いられる酸素還元電極に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子形(PEFC)燃料電池は100℃以下の低温で作動するので、装置にプラスチックや安価な金属を使用できるという利点があり、携帯用途、移動電源、分散電源への開発が進んでいる。このタイプの燃料電池は、プロトン導電性の高分子電解質膜を負極及び正極で挟み込み、負極に水素又は水素を含む燃料(メタノール水溶液等)を供給し、正極に空気を供給する構造を有している。そして、負極では水素(燃料)が酸化され、正極では酸素が還元されて外部に電気エネルギーが取り出される。

固体高分子形燃料電池は、水素ガスを負極に供給する水素形と、メタノール等の液体燃料を直接燃料として用いる直接形がある。

[0003] 従来、上記正極としてはカーボンブラック上に白金を担持したものが一般的であるが、高価な白金を用いずに金属化合物を電極触媒として使用することが検討されている。このような金属化合物として、金属の酸化物、酸窒化物、及び窒化物が提案されている(例えば、非特許文献1、2、3参照)。

[0004] 非特許文献1:A. Ishihara, et.al., Electrochem. Solid-State Lett., 8, A201 (2005)

非特許文献2:Y. Liu, et.al., Electrochem. Solid-State Lett., A400 (2005)

非特許文献3:大城ほか、電気化学大会第74大会講演要旨集 94頁(2007.3.29)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、金属の酸化物、酸窒化物、及び窒化物は、固体高分子形燃料電池の正極用酸素還元電極に用いる活物質としては触媒能が依然として充分とはいえなかった。

従って、本発明の目的は、固体高分子形燃料電池の酸素還元触媒能を向上させ

ることができる電極触媒、及びそれを用いた正極用酸素還元電極を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の電極触媒は、固体高分子形燃料電池の正極として用いられる酸素還元電極用の電極触媒であって、ZrCNを酸化して得られ、X線回折によりZrCNとZrO₂が検出され、かつイオン化ポテンシャルが5.0～6.0eVであり、X線光電子分光によりZrO₂が検出される。

[0007] 本発明の正極用酸素還元電極は、前記電極触媒を担持してなる。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、固体高分子形燃料電池用酸素還元電極の非白金酸素還元触媒として、高い性能を示す。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下の説明及び図表に用いる電位は可逆水素電極電位基準とし、必要に応じてこれをRHEと表示する。

[0010] 本発明の電極触媒は、固体高分子形燃料電池の正極(空気極)として用いられる酸素還元電極に担持される。固体高分子形燃料電池は、電解質膜を正極と負極で挟み込み、負極の外側から水素又は水素を含む燃料(メタノール水溶液等)を供給し、正極の外側から酸素含有ガス(通常は空気)を供給して外部に電気エネルギーを取り出すようになっている。

負極と正極は、通常、多孔質の電極基材の表面に電極触媒を触媒として塗布等して形成される。

本発明の電極触媒は、水素ガスを用いる水素型にも液体燃料を用いる直接型にも有効であり、直接型の場合、燃料としては例えばアルコール、エーテル等、化学構造中に炭素原子と水素原子を含むものを用いることができる。燃料として具体的には、メタノール、エタノール、グリコール、アセタール、ジメチルエーテル等を例示することができるが、特に酸化反応の活性化エネルギーが小さいメタノールを燃料とすると燃料電池のエネルギー変換効率の向上に有効である。

[0011] <電極触媒>

本発明の電極触媒は、ZrCNを酸化して得られ、X線回折によりZrCNとZrO₂が検出され、かつイオン化ポテンシャルが5.0～6.0eVであり、X線光電子分光によりZrO₂が検出される。

本発明者らが鋭意検討したところ、後述するように、ZrCN単体やZrO₂単体に比べ、上記した複合組成とすると酸素還元触媒能が高いことが判明した。

なお、本発明において、ZrCNの表記は、Zr、C、Nの非晶質物質及び所定の原子比の結晶を含む。他の化合物も同様である。

[0012] 本発明の電極触媒は、ZrCNを酸化して得られるが、酸化条件としては、ZrCNを1000～1400℃程度で、数時間～数10時間熱処理することが挙げられる。熱処理時の雰囲気としては、酸素を含むことを必須とするが、酸素濃度は特に制限されない。熱処理時の雰囲気として、例えば、不活性ガスに数% (体積%) 程度の酸素を含む混合ガスが挙げられ、具体的には、(98%窒素+2%水素) ガスに対し酸素ガスを0.25%混合したものや、アルゴンガスに対し酸素ガスを1%混合したものとすることができる。

このように、ZrCNを酸化すると、X線回折によりZrCNとZrO₂が検出され、しかもX線光電子分光によりZrO₂が検出されることから、電極触媒の芯(コア)はZrCNであり表面が酸化されてZrO₂になっているものと考えられ、単なるZrCNとZrO₂の混合物と異なる。

なお、ZrO₂は実際にはZrO_{2-x}と考えられるが、以下、ZrO_{2-x}も含めてZrO₂と称する(xは正数である)。

又、本発明の電極触媒のイオン化ポテンシャルが5.3～5.6eVであることから、以下に述べるように電極触媒表面のZrO₂に欠陥が存在していることが示唆される。

[0013] 表1は、後述する実施例の酸素還元開始電位とイオン化エネルギーとの関係を示す。酸素還元開始電位が上昇すると共にイオン化ポテンシャルが低下し、触媒活性が向上することがわかる。この表から、酸素還元開始電位が0.8V以上となるためには、イオン化ポテンシャルが5.3eV以下である必要がある。酸素還元開始電位E_{ORR}を0.8V以上とする理由は、燃料電池の作動電圧を考える場合に、0.8V以上でなければ電極として実用的でないためである。酸素還元開始電位が0.8以上であれば、十分な酸素還元能を有する。

そして、本発明の実施例はいずれもイオン化ポテンシャルが5.0～6.0eVの範囲にあり、酸素還元開始電位が0.8以上であるため、本発明の電極触媒のイオン化ポテンシャルを5.0～6.0eVに規定する。なお、本発明において、イオン化ポテンシャルが5.2～5.7eVの範囲にあることが好ましい。

[0014] [表1]

	電極触媒	E_{ORR} (V)	イオン化ポテンシャル(eV)
実施例1	ZrCNを1000°C熱処理	0.9	5.2
実施例2	ZrCNを1200°C熱処理	0.93	5.4
実施例3	ZrCNを1400°C熱処理	0.86	5.6
実施例4	ZrCNを1000°C熱処理 (酸素濃度調整)	0.82～0.9	5.2～5.6
比較例1	ZrCN単体	0.58	5.3
比較例2	ZrO ₂ 単体	0.57	7.2
比較例3	ZrCN単体+ZrO ₂ 単体	0.76	5.2
比較例4	Ti基板上へのZrCNの 電着(1000°C熱処理)	0.58	7.2
参考例	Pt	1.05	-

[0015] 酸素還元開始電位は以下のように規定される。まず、30°Cの0.1mol/L硫酸水溶液中で、走査速度5mV/sで電位走査したとき、測定される酸素雰囲気と窒素雰囲気での電流値の差を幾何面積基準で電流密度に換算し i_{O_2} とする。 i_{O_2} が $-0.1 \mu\text{A cm}^{-2}$ のときの電位を酸素還元開始電位 E_{ORR} とする。

酸素還元開始電位は、触媒単位量当りの酸素還元電流を評価するものであり、酸素還元電流がより高電位から流れ始める程、反応の活性化エネルギーが小さい可能性があり、この場合は触媒の表面積を増大させるという工学的な改良によって還元電流値を増加させることができる。

[0016] なお、本発明の電極触媒のイオン化ポテンシャルは5.3～5.6eVである。一方、ZrO₂単体のイオン化ポテンシャルの文献値は7.4 eVである(J. W. Schultze and A. W. Hassel, p.234, in Encyclopedia of Electrochemistry Vol.4, Edited by A. J. Bard and M.

Stratmann, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2003))。

一般的に酸化物の表面に酸素欠陥があると、イオン化ポテンシャルが減少し、金属に性質が近くなることが知られている(V. E. Henrich et al., Phys. Rev. Lett., 36, 1335 (1976).)。また、酸化物表面への酸素分子の吸着には、酸素欠陥が必要であることが明らかにされている(J.-M. Pan et al., J. Vac. Sci. Technol.A, 10, 2470 (1992), A. L. Lisebigler et al., Chem. Rev., 95, 735 (1995), C. Descorme et al., J. Catal., 196, 167 (2000)など)。

[0017] 酸素還元反応は酸素分子の吸着によって始まることから、表面に酸素欠陥のある状態を作ることが、酸素還元触媒能の向上には必要であると考えられる。酸素欠陥の増加とともにイオン化ポテンシャルは低下し、電極触媒に $ZrCN$ と ZrO_2 が共存すると、 ZrO_2 に酸素欠陥を与えてイオン化ポテンシャルが低下することが考えられる。

なお、イオン化ポテンシャルは、大気中で光電子分光装置(例えば製品名AC-2; 理研計器製)を用いて測定することができる。

[0018] 上記した電極触媒を酸素還元電極に用いると、酸性電解質中での酸素還元能及び安定性が優れている。

[0019] <電極の製造>

電極は、例えば次のようにして製造することができる。まず、上記した電極触媒の粉末を公知の結着剤と混合してペーストとし、このペーストを担体表面に塗布、乾燥させて電極を製造する。担体としては、例えば炭素粉末、導電性酸化物粉末を用いることができる。

例えば、燃料電池用の電極としては、導電性粉末としてカーボンブラックを用い、上記電極触媒の微粒子の粒径を2~3nm程度とすると、触媒量が少量でも触媒能を発揮できるので好ましい。

[0020] 本発明の電極は、水、無機物質、有機物質の電気分解、燃料電池等の酸性電解質を用いる電気化学システムのカソード用電極として好適に使用できる。りん酸形燃料電池や高分子電解質形燃料電池等、酸性電解質を用いる際の酸化剤極として、本発明の電極は適する

[0021] 以下に、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施

例に限定されるものではない。

実施例 1

[0022] <電極の作成>

電極触媒として、市販のZrCN(粉末、株式会社アライドマテリアル製で粒度 $2.2\ \mu\text{m}$ 、BET表面積 $0.97\text{m}^2/\text{g}$ 、炭素含有量5.52質量%、窒素含有量6.77質量%)を、(98%窒素+2%水素)ガスに対し酸素ガスを0.25%混合した混合ガス雰囲気で、 1000°C で15時間熱処理した。得られた粉末とケッチェンブラックを、ケッチェンブラックが5wt%になるように均一に混合し、この混合粉末をグラッシーカーボン上に約 $9.0\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 塗布した。塗布面に希釈ナフィオン溶液を滴下し、乾燥させることにより、触媒粉末をナフィオンで被覆して作用電極とした。

得られた電極触媒の結晶構造をX線回折装置で測定した結果を図1に示す。もとのZrCNの回折ピークの外、 ZrO_2 Mono(JCPDS 37-1484)が同定された。JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)は、X線回折に関するデータベースを作成している組織が付けたカードの番号である。

実施例 2

[0023] ZrCNの熱処理温度を 1200°C としたこと以外は、実施例1とまったく同様にして電極を作成し、同様に測定を行った。

実施例 3

[0024] ZrCNの熱処理温度を 1400°C としたこと以外は、実施例1とまったく同様にして電極を作成し、同様に測定を行った。

実施例 4

[0025] 実施例1で用いたZrCN粉末を所定量採取した。98%窒素と2%水素の混合ガスに対し、酸素を0.2~0.8vol%の間で調整して混合した酸化性ガス雰囲気下において、上記粉末を 1000°C 、20時間熱処理した。実施例1と同様にして電極を作成し、同様に測定を行った。

[0026] <比較例1>

比較例1として、市販のZrCN(実施例と同じ製品)をそのまま電極触媒として用い

たこと以外は、実施例1とまったく同様にして電極を作成し、同様に測定を行った。

[0027] <比較例2>

比較例2として、市販の ZrO_2 (粉末、純正化学株式会社製)をそのまま電極触媒として用いたこと以外は、実施例1とまったく同様にして電極を作成し、同様に測定を行った。

[0028] <比較例3>

比較例3として、比較例1, 2でそれぞれ用いた市販の $ZrCN$ と ZrO_2 とを1:1(質量比)で混合して電極触媒として用いたこと以外は、実施例1とまったく同様にして電極を作成し、同様に測定を行った。

[0029] <比較例4>

比較例4として、非特許文献3に示したように、Ti基板上に $ZrCN$ 粉末を電着させ、実施例1と同一組成の酸化性ガス中、 $1000^{\circ}C$ で1時間熱処理した。この粉末を電極触媒として用い、実施例1とまったく同様にして電極を作成し、同様に測定を行った。

[0030] <還元電流の測定>

上記電極をカソードとして用い、対極にカーボン板を用い、参照電極として硫酸濃度が 0.1mol/L である可逆水素電極を用い、窒素雰囲気下、 $30^{\circ}C$ の 0.1mol/L 硫酸水溶液中で、走査速度 5mV/s で $0.05\sim 1.0\text{V}$ で電位走査し、還元電流 i_{O_2} の測定を行った。それぞれ酸素雰囲気と窒素雰囲気での電流値の差を幾何面積基準で電流密度に換算した。得られた電流-電位曲線のターフェルプロットをとり、 i_{O_2} が $-0.1\ \mu\text{A cm}^{-2}$ のときの電位を酸素還元開始電位 E_{ORR} として求めた。

[0031] 得られた結果を表1、図1～図5に示す。又、得られた電極の表面をX線光電子分光測定した結果を図4に示す。

表1において、 E_{ORR} の値は上記還元電流の測定から求め、イオン化ポテンシャルは、大気中で光電子分光装置(製品名AC-2;理研計器製)を用いて測定した。

[0032] 表1より、実施例1～4の場合、酸素還元開始電位 E_{ORR} が 0.8V 以上となり、イオン化ポテンシャルが $5.3\sim 5.6\text{eV}$ となり、触媒能が高くなった。なお、酸素還元開始電位が高いほど、触媒能が高い。

一方、比較例1, 2($ZrCN$ 単体と ZrO_2 単体)の場合、 E_{ORR} が 0.8V 未満であり触媒能

が低くなった。ZrCN単体とZrO₂単体を混合した比較例3の場合も、E_{ORR}が0.8V未満であり触媒能が低くなった。また、比較例4においては、Ti基板の存在等により酸化が進行しており、E_{ORR}が0.8Vより大幅に低く、触媒能は認められなかった。

なお、参考例は、白金担持カーボン粉末触媒(白金担持量46.3wt%、田中貴金属株式会社製)を実施例1と同様にしてグラッシーカーボン上に塗布し、ナフィオンでコーティングし電極を用いた。

以上より、単にZrCN単体とZrO₂単体を混合しただけでは、触媒能が高くなりなく、部分的な酸化が重要であることが判明した。

[0033] なお、図1において、X線回折は15°～85°まで測定した。図1より、実施例1～4の場合、熱処理によってZrO₂ Monoが形成され、熱処理温度が高くなるほど、ZrO₂ Monoが増えていることがわかった。又、実施例3の場合、ZrO₂ Monoに加え、ZrO₂ Tetra(JCPDS 50-1089)が同定され、酸化物の結晶成長が進行していることが判明した。これは、実施例1の場合、ZrO₂ Tetraが観察されなかったこと、及びZrO₂ Monoのピークも実施例2, 3に比べて小さいことから、あまり酸化が進んでいないと考えられる。比較例4においては、ZrCNの構造と同定されるX線回折ピークは観測されず、ZrO₂とTiO₂のtetragonal構造のピークのみが観測され、ZrO₂のmonoclinicの回折ピークも存在しなかった。酸化が大幅に進行しているものと推定される。

[0034] 図2は、実施例4の電極触媒の28°付近～36°付近のX線回折チャートを示す。図2から、実施例4における酸化の程度を評価するため、33°付近のZrCNの回折ピークの面積(A_{AN})と、28°付近のZrO₂ monoclinicの回折ピークの面積(A_{mono})との面積比[A_{mono} / (A_{mono} + A_{AN})]を求めた。この面積比は熱処理時の酸化雰囲気の種類に比例する。

この面積比とE_{ORR}との相関を図3に示す。図には実施例1～4の値と比較例1～3のデータを標記した。図3は極大値を示し、酸化の程度の増大とともにE_{ORR}は増大し、触媒能が発揮される。また、比較例3のようにただ混合したものはこの図から外れた位置に存在する。しかし、[A_{mono} / (A_{mono} + A_{AN})]が0.8を超えると、E_{ORR}は低下する傾向があり、電極触媒能は低下し始めることが判明した。これより、触媒能の発現にはZrCNとZrO₂の存在が必要不可欠であると考えられ、上記の値が0.3～0.9、好ましくは

0.4～0.8となるように酸化条件を調整するのがよい。

[0035] 図4より、実施例1～4の場合、熱処理によって電極触媒の表面の酸化が進行していることがわかった。これは、まず、Zr(3d)のピークにおいて、出発物質であるZrCNはZrNのピークが観察されたのに対し、熱処理した各実施例の場合、このピークが消失し、ZrO₂の3dスペクトルのみ観察されたことから推察される。また、出発物質であるZrCNの場合、N(1s)のピークにおいてZrNに帰属できるピークが明確に観察され、同様にC(1s)のピークにおいて281eV付近にZrCに帰属できる小さなピークが観察された。一方、これらのピークは熱処理した各実施例の場合に消失した。以上のことから、熱処理によって、表面の酸化が進行していると推察される。なお、実施例1～4の間では、XPS測定によって有意な差は観察されなかった。

なお、図1, 4, 5, 6の符号「1000℃」は実施例1, 4を示し、符号「1200℃」は実施例2を示し、符号「1400℃」は実施例3を示し、符号「Pt/C」は参考例を示す。

[0036] 図6は、実施例1に用いた電極触媒のSEM(走査型電子顕微鏡)像を示す。電極触媒が数100nmの粒径を持つ微粉末であることがわかる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]実施例1～3、比較例1～4に係る電極触媒の結晶構造のXRD(X線回折)パターンを示す図である。

[図2]実施例4に係る電極触媒の結晶構造の28° 付近～36° 付近のXRD(X線回折)パターンを示す図である。

[図3]実施例1～4、比較例1～3に係る電極触媒の酸化の程度と酸化開始電位E_{ORR}との関係を示す図である。

[図4]実施例1～4に係る電極触媒を用いた電極の表面のX線光電子分光スペクトルを示す図である。

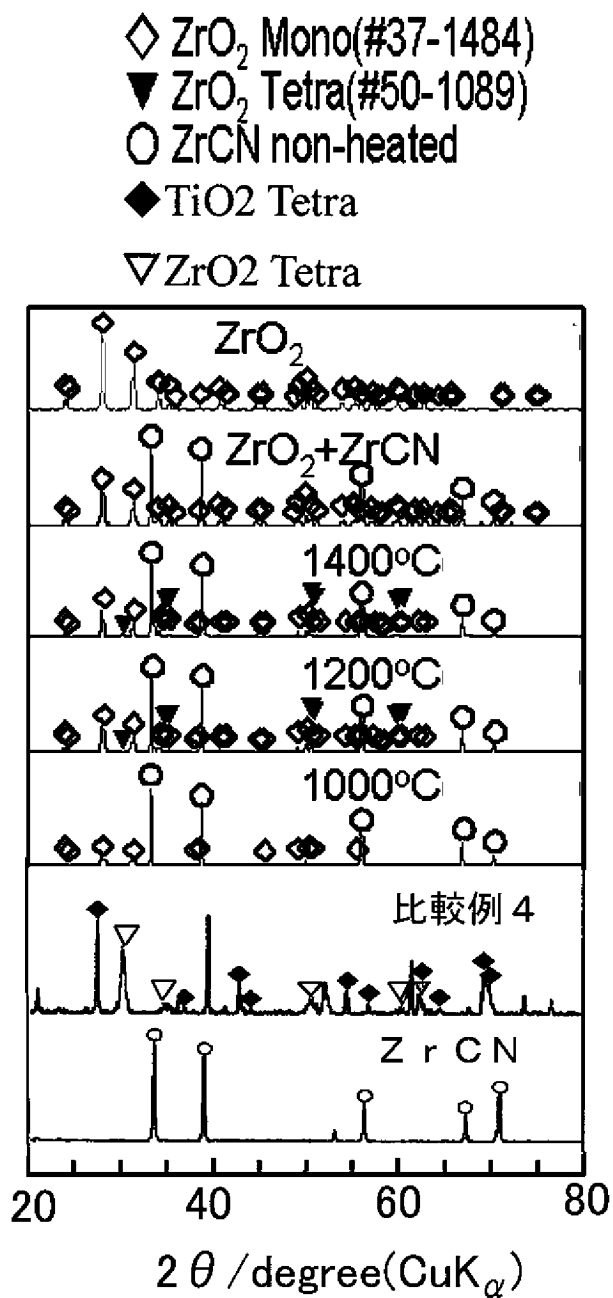
[図5]実施例1～4に係る電極触媒を用いた電極による酸素還元反応の電流－電位曲線の違いを示す図である。

[図6]実施例1に係る電極触媒のSEM(走査型電子顕微鏡)像を示す図である。

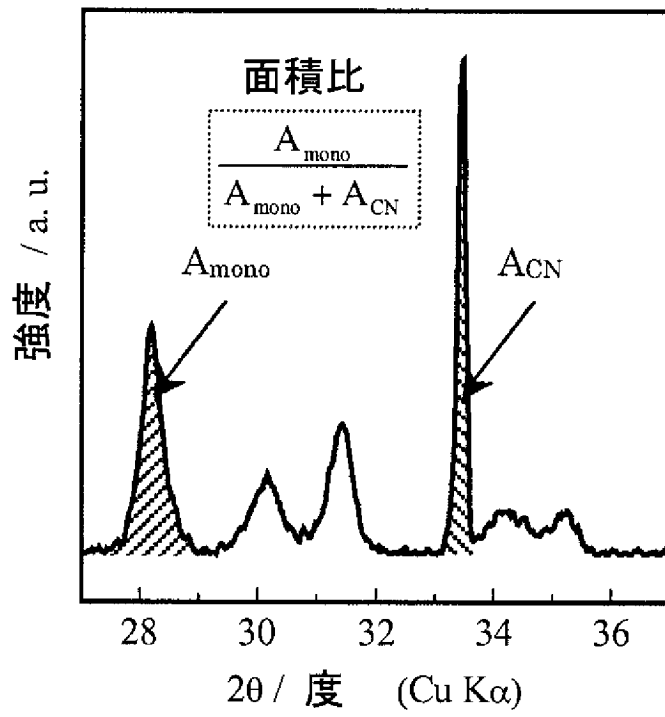
請求の範囲

- [1] 固体高分子形燃料電池の正極として用いられる酸素還元電極用の電極触媒であつて、
ZrCNを酸化して得られ、X線回折によりZrCNとZrO₂が検出され、かつイオン化ポテンシャルが5.0～6.0eVであり、X線光電子分光によりZrO₂が検出される電極触媒。
- [2] 請求項1に記載の電極触媒を担持してなる正極用酸素還元電極。

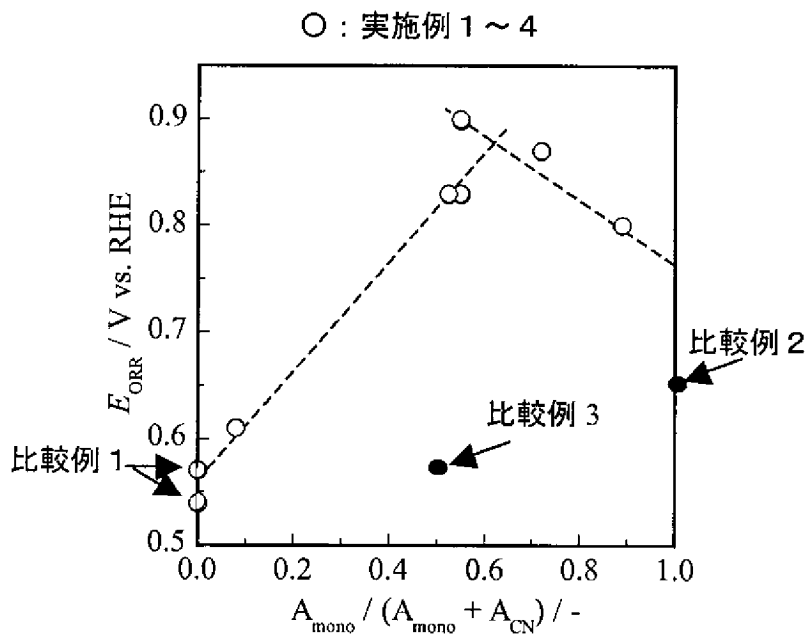
[図1]



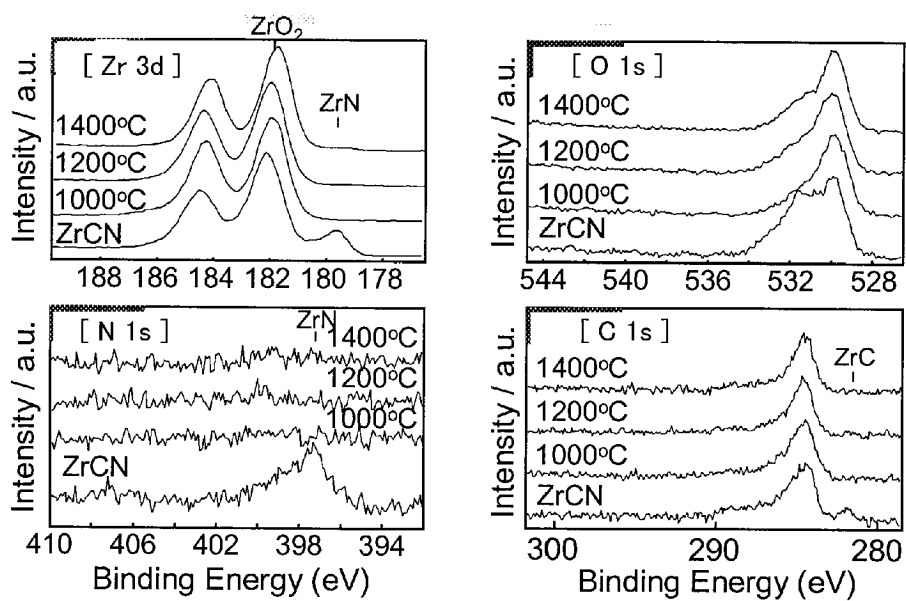
[図2]



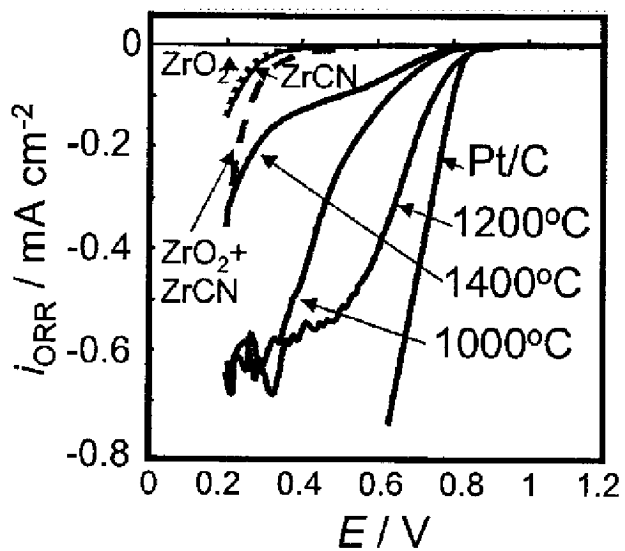
[図3]



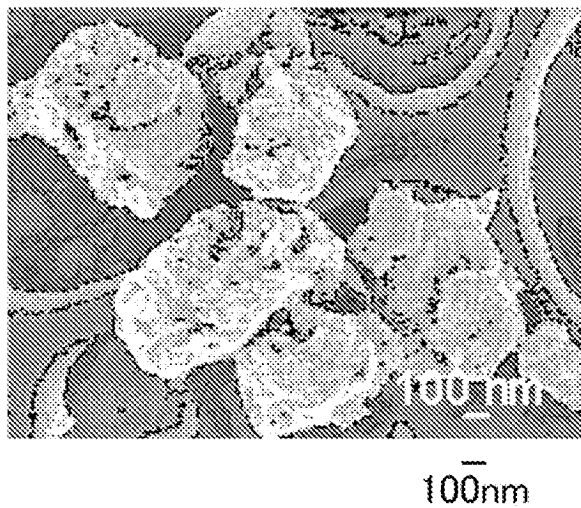
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/069747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J27/24(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J27/24, H01M4/90

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Yoshiro OSHIRO, Akimitsu ISHIHARA, Yohei SHIBATA, Takayuki FUDO, Yoshiharu YAMAMOTO, Shigenori KOSHIMA, Nobuyuki KAMIYA, Ken'ichiro OTA, "Bubun Sanka shita Sen'i Kinzoku Tanchikkabutsu no Sanso Kangen Shokubaino", The Electrochemical Society of Japan Dai 74 Kai Taikai Koen Yoshishu, 29 March, 2007 (29.03.07), Vol.74, page 94	1-2
Y	JP 2006-198570 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 August, 2006 (03.08.06), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0002], [0015], [0018], [0020] (Family: none)	1-2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 20 November, 2008 (20.11.08)	Date of mailing of the international search report 02 December, 2008 (02.12.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/069747

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	Yoshiro OSHIRO, Akimitsu ISHIHARA, Shigenori KOSHIMA, Ken'ichiro OTA, "Bubun Sanka shita 4,5 Zoku Sen'i Kinzoku Tanchikkabutsu no Sanso Kangen Shokubaino", Dai 48 Kai Battery Symposium in Japan Koen Yoshishu, 13 November, 2007 (13.11.07), Vol.48, pages 480 to 481	1-2
P,X	Yoshiro OSHIRO, Akimitsu ISHIHARA, Tomoyuki TADA, Shigenori KOSHIMA, Ken'ichiro OTA, "Zirconium-san Tanchikkabutsu no Sanso Kangen Shokubaino", The Electrochemical Society of Japan Dai 75 Kai Taikai Koen Yoshishu, 29 March, 2008 (29.03.08), Vol.75, page 456	1-2
E,A	JP 2008-108594 A (Yokohama National University), 08 May, 2008 (08.05.08), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J27/24(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J27/24, H01M4/90

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 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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)
 CA(STN), JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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	大城善郎, 石原顕光, 柴田洋平, 不動貴之, 山本良治, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, 部分酸化した遷移金属炭窒化物の酸素還元 触媒能, 電気化学会第74回大会講演要旨集, 2007.03.29, Vol.74, p.94	1-2
Y	JP 2006-198570 A (住友化学株式会社) 2006.08.03, 請求項1-2, 【0002】, 【0015】, 【0018】, 【0020】 (ファミリーなし)	1-2

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	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、一般的技術水準を示すもの	「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
「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
「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
「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 20.11.2008	国際調査報告の発送日 02.12.2008
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) 西山 義之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
P, X	大城善郎, 石原顕光, 光島重徳, 太田健一郎, 部分酸化した 4, 5 族遷移金属炭窒化物の酸素還元触媒能, 第 48 回電池討論会講演要旨集, 2007. 11. 13, Vol. 48, p. 480-481	1-2
P, X	大城善郎, 石原顕光, 多田智之, 光島重徳, 太田健一郎, ジルコニウム酸炭窒化物の酸素還元触媒能, 電気化学会第 75 回大会講演要旨集, 2008. 03. 29, Vol. 75, p. 456	1-2
E, A	JP 2008-108594 A (国立大学法人横浜国立大学) 2008. 05. 08, 請求項 1-2 (ファミリーなし)	1-2