

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-504191

(P2016-504191A)

(43) 公表日 平成28年2月12日 (2016. 2. 12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/14 (2006. 01)	B O 1 J 23/14 M	4 G O 4 7
B O 1 J 35/08 (2006. 01)	B O 1 J 35/08 B	4 G 1 6 9
B O 1 J 32/00 (2006. 01)	B O 1 J 32/00	5 H O 1 8
B O 1 J 23/62 (2006. 01)	B O 1 J 23/62 M	5 H O 2 6
C O 1 G 23/00 (2006. 01)	C O 1 G 23/00 C	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-552143 (P2015-552143)
 (86) (22) 出願日 平成26年1月16日 (2014. 1. 16)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年8月28日 (2015. 8. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2014/050118
 (87) 国際公開番号 WO2014/111714
 (87) 国際公開日 平成26年7月24日 (2014. 7. 24)
 (31) 優先権主張番号 1300810. 7
 (32) 優先日 平成25年1月16日 (2013. 1. 16)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

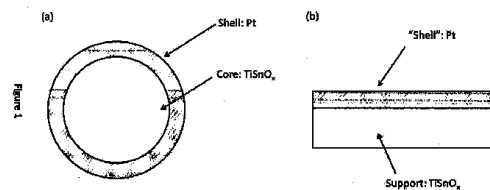
(71) 出願人 515189520
 イリカ テクノロジーズ リミテッド
 英国 エスオー167エヌエス ハンプ
 シャー サウサンプトン チルワース ユ
 ニバーシティ オブ サウサンプトン サ
 イエンス パーク エンタープライズ ロ
 ード ケネス ディベン ハウス
 (74) 代理人 100113376
 弁理士 南条 雅裕
 (74) 代理人 100179394
 弁理士 瀬田 あや子
 (74) 代理人 100185384
 弁理士 伊波 興一朗
 (74) 代理人 100137811
 弁理士 原 秀貢人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 錫およびチタンの混合金属酸化物材料

(57) 【要約】

錫およびチタンの混合金属酸化物材料が、燃料電池での使用のために提供される。混合金属酸化物は、コア-シェル複合材料のコアを形成してよく、触媒担体として用いられ、白金などの触媒がシェルを形成する。触媒は、1モノレイヤー、または最大20モノレイヤーとして適用してよい。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

触媒担体であって、
錫およびチタンの混合金属酸化物材料を含む、
触媒担体。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の触媒担体であって、
前記混合金属酸化物材料が、金属含有量に基づき、少なくともおよそ 15 原子% 錫を含む、
触媒担体。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の触媒担体であって、
前記混合金属酸化物材料が、40 原子% までの錫を含む、
触媒担体。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の触媒担体であって、
前記混合金属酸化物材料が、24 ~ 28 原子% 錫を含む、
触媒担体。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の触媒担体であって、
前記混合金属酸化物材料が、錫でドーブされたチタンの酸化物を含む、
触媒担体。

20

【請求項 6】

請求項 5 に記載の触媒担体であって、
前記チタン酸化物が結晶型である、
触媒担体。

【請求項 7】

触媒媒体であって、
請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の触媒担体、および、前記触媒担体の表面に適用された触媒を含む、
触媒媒体。

30

【請求項 8】

請求項 7 に記載の触媒媒体であって、
前記触媒担体が、コア粒子として形成される、
触媒媒体。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の触媒媒体であって、
前記触媒が、コア粒子上のシェルとして適用される、
触媒媒体。

【請求項 10】

請求項 7 に記載の触媒媒体であって、
前記混合金属酸化物材料が、層として形成される、
触媒媒体。

40

【請求項 11】

請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載の触媒媒体であって、
前記触媒が、白金または白金合金を含む、
触媒媒体。

【請求項 12】

請求項 7 から 11 のいずれか一項に記載の触媒媒体であって、
前記触媒が、少なくともおよそ 1 ML (モノレイヤー) の白金または白金合金；好まし

50

くは少なくともおよそ 3 M L ; より好ましくは少なくともおよそ 1 M L かつおよそ 2 0 M L 未満の白金または白金合金を含む、触媒媒体。

【請求項 1 3】

請求項 7 から 1 2 のいずれか一項に記載の触媒媒体であって、前記触媒が、およそ 5 M L 以下の白金または白金合金を含む、触媒媒体。

【請求項 1 4】

触媒媒体を製造する方法であって、前記方法は、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の触媒担体を形成するステップ；および、前記触媒担体上に少なくとも 1 モノレイヤーの触媒を含む触媒層を形成するステップ、を含む、方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の方法であって、少なくともおよそ 3 M L の触媒の触媒層を形成するステップを含む、方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 または 1 5 に記載の方法であって、およそ 5 M L 以下の触媒の触媒層を形成するステップを含む、方法。

【請求項 1 7】

燃料電池であって、請求項 7 から 1 3 のいずれか一項に記載の触媒媒体を含む、燃料電池。

【請求項 1 8】

請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の触媒担体、または、請求項 7 から 1 3 のいずれか一項に記載の触媒媒体の、燃料電池での使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、燃料電池での使用のための材料に関し、特に、燃料電池での使用のためのコア - シェル複合材料に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

燃料電池は、燃料の酸化のための陽極、および、酸素などの酸化剤が還元される陰極を含む。イオンは、電解質を用いて 2 つの電極の間を移行する。電池に供給される燃料は、陽極で酸化され、電子を放出し、それは外部回路を通過して陰極へ行き、そこで酸化種の還元のために消費される。高分子電解質膜燃料電池 (P E M F C) では、燃料は通常、水素であり、酸化種は通常、酸素である。高分子電解質は、陽子が陽極から陰極へ流れることを可能にする。

【0 0 0 3】

白金含有触媒は、燃料電池の陰極での酸素還元反応 (O R R) を促進する最も効率的な触媒の一つである。しかしながら白金は高価な材料であり、したがって、効果的な燃料電池のために必要とされる白金の量を減らす方法が非常に求められている。伝統的に、白金の表面積をその質量と比較して増大させるために、白金は炭素担体一面に分散される。質量活性の最大値は、およそ 3 ~ 4 n m の白金粒子サイズで生じる [参考文献 1 - 4] 。このシステムでは、白金の粒子サイズがさらに減少すると、酸素還元活性も激しく減少し、

分散により得ることのできる利点を制限する。このシステムでのさらなる不利な点は、燃料電池の操作条件下で、炭素担体が酸化され得ることである。この酸化は、触媒の分解をもたらし、それは燃料電池の寿命を制限する [5]。

【 0 0 0 4 】

金属酸化物は、以前に、燃料電池の触媒担体としての使用に関して研究されている [6 - 1 8]。金属酸化物は、炭素よりも酸化腐食する傾向が少なく、したがって、燃料電池環境中でより安定であり得る。燃料電池触媒のための担体としての金属酸化物の使用および適切な酸化物を合成する方法は、例えば、US 2 0 0 9 / 0 0 6 5 7 3 8 A 1、US 2 0 0 6 / 0 2 6 3 6 7 5、US 7, 7 0 4, 9 1 8 B 2、US 2 0 0 7 / 0 0 3 7 0 4 1 A 1、WO 2 0 0 8 / 0 2 5 7 5 1 および WO 2 0 0 9 / 1 5 2 0 0 3 に記載されている [1 4 - 1 8]。

10

【 0 0 0 5 】

シェル材料として白金を用いたコア - シェル触媒が論文で報告されている [1 7 - 2 8]。コア - シェル構造を図 1 に模式的に示す。論文に記載されるシステムの多くは、金またはパラジウムなどの貴金属コアを含む [1 9 - 2 2、2 4 - 2 6、2 8]。その結果として、効果的な触媒を製造するのに必要な白金の量を減らす可能性があるが、コア内の別の高価な金属の使用がコストを高いままにしている。他の報告されているコア材料は、卑金属を含み (銅 [2 7] など)、それらは白金より費用対効果が高いが、燃料電池において不安定である可能性がある。Adzicら [1 7、1 8] は、 NaWO_3 コアを有するコア - シェル型構造を開示する。WO 2 0 0 8 / 0 2 5 7 5 1 [2 9] は、白金でコーティングされたジルコニアおよびセリウムでドーブしたジルコニアのコア - シェルシステムを開示する。

20

【 0 0 0 6 】

直接エタノール型燃料電池での使用のために、白金触媒シェル用のコア担体材料として酸化錫を使用することを説明する報告が論文中にある [2 4]。このシステムは、エタノール酸化に良好な活性を示す。しかしながら、その論文中には、連続サイクルまたは酸環境中のいずれにおいても、触媒が安定であることを示唆する証拠は存在しない。以前に、 SnO_2 は、容易に酸素空孔を形成するので、本来備わっている伝導性を有するということが示されている [1 9]。

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、低含有量の白金で酸素還元至高比活性 (すなわち、白金の単位質量あたり高い活性) を有する、コア - シェル触媒のための材料を提供することを目的とする。さらに、電気化学的環境内および高温 (w a r m) 酸性条件下の両方で安定な、触媒担体を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、錫ドーブのチタン酸化物に基づく担体材料が、酸化物の表面に適用された白金の改善された濡れ性 (w e t t i n g) を提供するという決定に基づく。本発明の材料は、チタン酸化物 (チタニアとしても知られる) のみを含む担体材料と比較して、より少ない白金含有量で、より完全な白金膜を獲得することを可能にする。

40

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、チタン酸化物担体中の錫の量と、バルク白金様の活性を達成するのに必要な白金の含有量との間の、相関を特定した。

【 0 0 1 0 】

また、本発明者らは、チタン酸化物の結晶構造が、酸素還元反応に関するバルク白金様の活性を達成するのに必要な白金の量に対する効果を有することも見いだした。

【 0 0 1 1 】

その最も広い態様において、本発明は、錫およびチタンの混合金属酸化物材料を提供す

50

る。

【 0 0 1 2 】

好ましくは、材料は、錫でドーブされたチタンの酸化物を含む。

【 0 0 1 3 】

好ましい実施態様では、材料の金属含有量は、少なくともおよそ 1 5 原子 % 錫を含み、およそ 8 0 原子 % チタンを超えない。より好ましくは、材料は、 2 4 ~ 2 8 原子 % 錫（金属ベース）、および、 7 2 ~ 7 6 原子 % チタンを含む。

【 0 0 1 4 】

有利には、チタン酸化物は結晶型である。

【 0 0 1 5 】

本発明の別態様は、上述の混合金属酸化物材料を含む、触媒担体を提供する。

10

【 0 0 1 6 】

本発明のさらなる態様は、上述の混合金属酸化物材料、および、混合金属酸化物材料の表面に適用された触媒を含む、触媒媒体を提供する。

【 0 0 1 7 】

好ましくは、触媒は、混合金属酸化物材料に触媒層として適用される。

【 0 0 1 8 】

一実施態様では、混合金属酸化物材料は、コア粒子として形成される。

【 0 0 1 9 】

好ましくは、粒子は、 1 0 ~ 5 0 n m、より好ましくは 1 0 ~ 2 5 n m の直径を有する

20

。

【 0 0 2 0 】

好適には、触媒は、コア粒子上にシェルとして適用される。

【 0 0 2 1 】

代替の実施態様では、混合金属酸化物材料は層として形成される。

【 0 0 2 2 】

好ましくは、触媒は、白金または白金合金を含み、または、白金または白金合金からなる。

【 0 0 2 3 】

好ましくは、触媒は、 1 モノレイヤー（ M L ）以上の白金または白金合金を含む。さらに好ましくは、触媒は、 1 . 5 M L 以上の白金または白金合金を含む。

30

【 0 0 2 4 】

好ましくは、触媒は、 2 0 M L 以下の白金または白金合金を含み、より好ましくは、 1 5 M L 以下、最も好ましくは 1 0 M L 以下である。

【 0 0 2 5 】

好ましくは、触媒は、混合金属酸化物材料に、 1 ~ 5 M L の厚み；より好ましくは 1 . 5 ~ 5 の厚みで適用される。

【 0 0 2 6 】

本発明の別態様によれば、触媒媒体を製造する方法が提供され、当該方法は、上記で定義した混合金属酸化物材料を形成するステップ；および、混合金属酸化物材料上に、少なくとも 1 モノレイヤーの触媒を含む触媒層を形成するステップ、を含む。

40

【 0 0 2 7 】

より好ましくは、当該方法は、 1 ~ 5 M L の触媒；より好ましくは 1 . 5 M L 以上の、触媒層を形成するステップを含む。

【 0 0 2 8 】

本発明のさらなる態様は、燃料電池のための触媒媒体を提供し、触媒は上述の混合金属酸化物材料を含む。

【 0 0 2 9 】

また、本発明は、上述の触媒媒体を含む燃料電池も提供する。

【 0 0 3 0 】

50

また、本発明のさらなる態様は、燃料電池における、上述の混合金属酸化物材料または上述の触媒媒体の使用を提供する。

【0031】

本明細書において用いられる用語、モノレイヤー (ML) は、平らな表面上に1原子の厚みの均一な層を形成する触媒材料に相当する量の意味するために用いられる。実際には、混合金属酸化物の表面は、完全に原子的に平らにはなりにくいことが理解されよう。したがって、混合金属酸化物基材上の触媒の1MLの層は、層中に複数の触媒原子が存在する領域および触媒の原子が存在しない領域を有することが理解されよう。

【0032】

本明細書において用いられる用語、混合金属酸化物は、金属の混合物の酸化物；金属酸化物の混合物；またはそれらの組み合わせを示す。

10

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】図1は、コア-シェル構造および相当する層構造 (コアシェル粒子挙動を作るのに用いられる) の、模式的な横断面である。

【図2】図2は、少ない数の核形成部位および数を増やした核形成部位を用いた、担体上の粒子成長および核形成の模式図である。

【図3】図3は、電気化学アレイ基材の模式図である。

【図4】図4は、非晶質およびアナターゼのチタン酸化物上に担持された白金に関する酸素還元スローサイクリング (slow cycling) 実験中に、 $1\mu\text{A}$ の生電流が到達される電位を示すチャートである。エラーバーは、+ および - 1 標準偏差である。

20

【図5】図5は、非晶質およびアナターゼのチタン酸化物に関する酸素還元スローサイクリング実験中に、 $3\mu\text{A}$ の生電流が到達される電位を示すチャートである。エラーバーは、+ および - 1 標準偏差である。

【図6】図6は、非晶質 TiO_x 上に担持された 0.7ML の白金に関する O_2 還元スローサイクリングの CV の例を示すチャートであり、点火電位 (ignition potential) を比較した場合の2つの異なる電位を示す。

【図7】図7は、様々な錫含有量を用いて室温および 450°C で6時間加熱して蒸着した、シリコンウエハ上に蒸着された TiSnO_x 膜の XRD を示すチャートである (標準のアナターゼ TiO_2 の XRD パターンの参照も含む)。

30

【図8】図8は、炭素、アナターゼチタン酸化物、および錫ドープのアナターゼチタン酸化物上の、様々な等価厚の白金に関する TEM 画像を示す。

【図9】図9は、安定性サイクリング (stability cycling) 前の、錫ドープのチタン酸化物上に担持された白金に関する (錫の原子割合をダイアグラムの下に沿って示す)、酸素還元反応 (O_2 飽和 0.5M HClO_4 中、 20mVs^{-1} での、第二の負の進行サイクル (second negative going cycle)) に関する点火電位 ($1\mu\text{A}$ の生電流が到達される電位) を示すチャートである。

【図10】図10は、安定性サイクリング後の、錫ドープのチタン酸化物上に担持された白金に関する (錫の原子割合をダイアグラムの下に沿って示す)、酸素還元反応 (O_2 飽和 0.5M HClO_4 中、 20mVs^{-1} での、第二の負の進行サイクル) に関する点火電位 ($1\mu\text{A}$ の生電流が到達される電位) を示すチャートである。

40

【図11】図11は、安定性サイクリング前の、様々な白金等価厚を有する選択された TiSnO_x 組成に関する、酸素還元スローサイクリング実験の第二の負の進行サイクル (O_2 飽和 0.5M HClO_4 中、 20mVs^{-1}) を示すチャートである。

【図12】図12は、安定性サイクリング後の、様々な白金等価厚を有する選択された TiSnO_x 組成に関する、酸素還元スローサイクリング実験の第二の負の進行サイクル (O_2 飽和 0.5M HClO_4 中、 20mVs^{-1}) を示すチャートである。

【図13】図13は、 80°C で $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ に曝露後の、0、2、4、6 および 24 時間に関する、様々な錫含有量を有する TiSnO_x サンプル (シリコンウエハ上に蒸着) の画像を示す。

50

【図 1 4】図 1 4 は、80 で 0.1 M H_2SO_4 に 24 時間曝露する前および後の、シリコンウエハ上に蒸着された錫ドーブのチタン酸化物サンプルの錫含有量 (ICP - MS により測定) の比較を示すチャートである。

【図 1 5】図 1 5 は、標準のアナターゼチタニア参照と比較した、様々な錫含有量を有する錫ドーブのチタニア粒子の XRD 測定を示すチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0034】

参照しやすいように、錫およびチタンの混合金属酸化物材料を、式 (formula t i o n) $TiSnO_x$ と呼ぶ。これは、任意の特定の化学量論を示す化学式ではなく、単に材料の元素組成を省略して示しているに過ぎないことが理解されよう。

10

【0035】

本発明者らは、錫ドーブのアナターゼチタン酸化物に関してバルク白金様の酸素還元作用が達成される白金含有量 (loading) を特定した。錫原子はチタン酸化物の元のアナターゼ結晶構造を破壊することが理解されよう。バルク白金様の酸素還元作用は、別個の白金粒子が融合して層を形成するときに (すなわちコア - シェル構造で) 生じると考えられる。

【0036】

PEM 燃料電池における酸素還元反応に関するコア - シェル触媒の薄膜モデルを、金属酸化物コアおよび白金触媒シェルを用いて合成した。金属酸化物は、炭素担体 (酸化破壊する傾向がある) に対する安定した代替を提供し、したがって、燃料電池の寿命を延ばす。

20

【0037】

以下に述べるように、本発明者らは、 $TiSnO_x$ コアおよび白金シェルを有するコア - シェル構造の薄膜モデルを製造し、それは、酸素還元に関してバルク白金と同一 (または同様) の活性を有する。伝導性の増加に加え、錫は、混合金属酸化物の表面上に欠陥 (defect) を形成するのを助けることができ、金属被覆層の核形成のための、より多い部位を生じると考えられる。したがって、錫の添加は、より小さな白金粒子を形成させ、より低い等価厚 (または含有量) の金属で、より完全な膜を生じる (図 2 に示す)。白金の膜は、別個の粒子と比較して、かなりの数の白金原子が接触するので、バルク白金の酸素還元活性を達成することができる。

30

【0038】

また、以下の実験は、チタン酸化物担体が結晶化されると (特にアナターゼ形態を形成する)、非晶質担体上よりも低い等価厚の白金で、バルク白金のものと同等の酸素還元反応に関する過電圧が達成されることも示す。

【0039】

錫ドーブ原子の導入前にアナターゼ形態を形成するのに必要な条件下で処理されたチタン酸化物に添加される錫の量は、酸素還元反応に関してバルク白金と同一の過電圧を達成するのに必要な最小限の厚み (d_{crit} と定義される) に有意な効果を有することが示された。少ない錫ドーブでは、 d_{crit} は増加し、すなわち、バルク白金様の作用を達成するために、非ドーブチタン酸化物上よりも高い含有量の白金が必要である。しかしながら、より高い錫含有量、およそ 24 原子% より上 (金属ベースでの原子%) では、 d_{crit} は、白金のおよそ 3.2 ML 等価厚まで下がった。1.6 ML 等価厚では、過電圧は、バルク白金に関する過電圧よりもほんのわずかに高かった。高い錫含有量におけるこの特性は、安定性サイクリング後に維持され、錫ドーブのチタン酸化物は、およそ 28 原子% まで、高温酸性環境中で安定であることが示された (合計の金属含有量に基づく、すなわち、酸素含有量を除く)。

40

【実施例】

【0040】

実施例 1 : サンプルの合成

ハイスループット PVD (Physical Vapour Deposition)

50

システムを用いて薄膜サンプルを蒸着して、コア・シェル構造を作った。コア・シェルシステムの薄膜モデルを、図2に模式的に示す。PVDシステムは他で詳細に記載されている[31]。様々な酸化物サンプルを、異なる基板(シリコンウエハ、水晶ウエハおよび電気化学アレイ(図3に示す金の導体パッドの 10×10 アレイ)を含む)の上に合成した。チタンは電子ガム(E・ガム)原料から蒸着し、錫はクヌードセンセル(K・セル)原料から蒸着した。 $TiSnO_x$ サンプルは、分子酸素存在下で、およそ 5×10^{-6} Torrの圧力で調製した。薄膜酸化物を、管状炉内で450℃にて、酸素を流して6時間加熱した。これらの条件は、非ドーブチタン酸化物のアナターゼ構造が形成するのを可能にした。

【0041】

E・ガム原料から事前に蒸着した酸化物の薄膜の上に、白金を蒸着した。表面を脱ヒドロキシル化するために、蒸着の間、酸化物基板を200℃まで加熱した。異なる等価厚の白金が異なる領域上に蒸着されることを可能にするために、蒸着の間、シャッターを動かした。その蒸着方法は、一方向で担体の酸化組成物を変動させ、および、他の直交方向で白金の量を変動させた。蒸着される白金の量は、より厚い膜をシリコン基材上に蒸着させて、膜の厚みをAFM(原子間力顕微鏡)で測定することにより調整した。それから、蒸着時間に対する検量線を作成した。

【0042】

実施例2：酸化物の特徴付け

酸化物の膜の組成を、Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer(LA-ICP-MS, New Wave 213 nm laser&Perkin Elmer Elan 9000)を用いて決定した。この方法は、金属元素の相対的組成を提供するが、酸素濃度の測定は不可能である。ICP-MS測定は破壊的なので、組成測定は、シリコンウエハ上に蒸着されたサンプルに対して行なった。同一の蒸着条件を用いて同等の電気化学アレイ上に蒸着した。

【0043】

Bruker D8 Discover回折計(θ および 2θ の円に関する非依存性ステッパーモーターおよび光学エンコーダーを備える高精度の複円測角器を具備する)を用いて、X線回折(XRD)パターンを得た。D8回折計システムは、45kVおよび0.65mAで操作するGADDS検出器を具備した。高強度X線 $I\mu S$ Incoatec源(Cu $K\alpha$ 放射線を備える)を組み込み、高強度で平行なX線を薄膜材料上に局限することを可能にし、効率的なハイスループットの構造解析を与えた。この解析は、シリコン基材上に蒸着された酸化膜において行なった。

【0044】

安定性試験を、シリコン基材上に蒸着された酸化膜において行なった。200mLの0.1M H_2SO_4 中に、80℃で24時間、サンプルを浸漬した。サンプルの写真を、0、2、4、6および24時間後に撮った。また、この試験の前後のサンプルについて、ICP-MSも行なった。

【0045】

実施例3：白金膜のTEM

透過電子顕微鏡法を、300kVの加速電圧でJEOL JEM-3010 TEMを用いて行なった。全ての画像は $\times 200,000$ の倍率にした。図中に示すスケールバーは、20nmの長さを示す。炭素を被覆したばかりのTEMグリッド(酸化材料との比較のため)、および、酸化物を被覆したTEMウィンドウ(事前に450℃にて酸素中で6時間処理した)に、様々な厚みの白金を蒸着することにより、サンプルを分析のために調製した。

【0046】

実施例4：電気化学スクリーニング

ハイスループット電気化学スクリーニング機器は、並行スクリーニングモードでの10

10

20

30

40

50

× 10 アレイ中に配列された、100 個の独立にアドレス可能な電極に対する電気化学実験を可能にする。このシステムは、他で詳細に記載されている [2、32]。電気化学アレイ上の個々の作用電極の幾何学的面積は、 1.0 mm^2 である。

【 0047 】

電池およびソケットアセンブリの設計は、実験の間の温度を制御しながら、クリーンな電気化学的環境を提供する。記載の実験では、温度を 25 に維持し、水銀 / 硫酸水銀 (MMSE) の参照電極を用いた。MMSE の電位をスクリーニング実験の前に水素参照電極に対して測定した (全ての電位は、可逆水素電極 (RHE) に対する見積もりである)。ガラスフリットによって作用電極区画から分離されたガラス区画中で、白金メッシュ対電極を用いた。異なる実験 (表 1 に概説する) に関して、様々な掃引速度を用いた。

10

【 0048 】

全ての実験に用いた電解質は、濃縮 HClO_4 から調製した 0.5 M HClO_4 (二重蒸留、GFS) および超純水 (ELGA、 $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) であった。用いた気体 (Ar 、 O_2 および CO) は、商業的に利用可能な最高純度である (Air Products)。特に記載しない限り、実験はアルゴン雰囲気下で行なった。酸素還元実験は、 O_2 雰囲気下で行なった。電位段階の測定の間、電解質を通して酸素をバブリングした。特に記載しない限り、電極に加える最大電位は、RHE に対して 1.2 V であった。各アレイ上で行なったスクリーニング方法を表 1 に概説する。

【 0049 】

【表 1】

表 1 : 電気化学スクリーニング法

実験	気体	電位限界 V vs. RHE	掃引速度 / mV s ⁻¹
	バブリング A r 20 分		
脱酸素化溶液中、3 C V	A r 上記溶液	0.025-1.200	100
O ₂ 飽和	バブリング A r (60) 秒	At 1.000	
	バブリング O ₂ 10 分	At 1.000	
O ₂ 還元ステップ	溶液中のバブリング O ₂	1.00 から 0.60 への段階、および、90 秒ごとに 50 mV 増加させて 1.00 に戻す	
O ₂ 飽和溶液中、3 C V	O ₂ 上記溶液	0.025-1.200	5
	バブリング A r 20 分		
200 C V 安定性試験	A r 上記溶液	0.025-1.200	100
	20 分間、O ₂ でバブリング	At 1.000	
O ₂ 飽和溶液中、3 C V	O ₂ 上記溶液	0.025-1.200	5
O ₂ 還元ステップ	溶液中のバブリング O ₂	1.00 から 0.60 への段階、および、90 秒ごとに 50 mV 増加させて 1.00 に戻す	
	バブリング C O 15 分	At 0.075	
	バブリング A r 20 分	At 0.075	
C O 除去	A r 上記溶液	0.025-1.200	100

【0050】

実施例 5 : アナターゼおよび非晶質チタン酸化物

白金のための担体として、非晶質および結晶性のチタン酸化物を比較するために、別々の電気化学アレイを合成した。蒸着されたチタン酸化物は非晶質であった。それから、管状炉内で 450 にて 6 時間、酸素を流して加熱することにより、チタン酸化物を結晶化した。XRD は、チタン酸化物がアナターゼ形態で結晶化されていることを確認した。

【0051】

図4は、酸素還元スローサイクリング実験の間に、 $1\mu\text{A}$ の生電流が到達される電位（点火または開始電位を測定するために用いられる閾値）を示す。点火または開始電位は、サイクリックボルタンメトリー実験において、電流の絶対値が、バックグラウンド（二重層）レベルから増加し始める電位として定義され、酸化または還元反応がその電位で起こることを示す。サイクリングは、様々な等価厚の白金に関して、酸素化した 0.5M HClO_4 中、 20mVs^{-1} であった。非晶質およびアナターゼチタン酸化物上に担持された白金に関する同一の白金等価厚について、アレイの行を横切って平均結果を得た。点火電位は、酸素還元反応の開始電位の尺度を与える（開始電位が高くなればなるほど、酸素還元反応に関する触媒はより活性になる）。

【0052】

等価厚が高い白金では、点火電位は、白金の等価厚が減少するにつれて、ほぼ一定のままであった。点火電位は、両方の担体材料に関して同様であった。しかしながら、白金の 5ML および 6ML （モノレイヤー）の間の等価厚では、点火電位は、両方の担体材料において低下し始める。非晶質材料での効果がより有意である。 5ML より下では、両方の担体に関して、点火電位はさらに低下する。等価厚が低い非晶質チタン酸化物では、データに多くの散乱がある。図5は、同じデータセットに関する、酸素還元スローサイクリング実験において $3\mu\text{A}$ の生電流が到達される電位を示す。 $3\mu\text{A}$ では、還元波が、非晶質担体において、より有意に負にシフトしたことが明らかであり、アナターゼ担体が、白金に関して、より良好な濡れ性を提供することを示し、したがって、より高い活性を、より低い等価厚（すなわち含有量）の白金に至るまで提供することを示す。

【0053】

図6は、非晶質チタン酸化物上に担持された 0.7ML 等価厚の白金を用いた酸素還元反応の間の、1つの電極に関するボルタンメトリーを示す。点火電位が測定された2つの電流を、灰色の線で示す。2つの還元特性（高い開始電位を有する小さな特性および低い開始電位を有するより大きな特性）が見られる。これらの2つの特性は、サンプル内の不均一性に起因する（すなわち、白金の一部の大きな島が高い点火電位をもたらし、一部のより小さな別個の粒子がより低い点火電位をもたらす）と考えられる。 $1\mu\text{A}$ の生電流で測定される点火電位は、第一の還元特性の開始の示度を与え、 $3\mu\text{A}$ の生電流で測定される点火電位は、第二の還元特性の開始の示度を与える。

【0054】

これらの結果は、白金が、アナターゼチタン酸化物上でわずかにより良好な濡れ性を示し、非晶質チタン酸化物上よりも低い等価厚に対して、バルク白金様の酸素還元活性を可能にすることを示唆する。

【0055】

実施例6：錫の添加

TiSnO_x 膜を室温で蒸着し、それから、 450°C で6時間、酸素を流して管状炉内で加熱した。これらの条件は、 TiO_2 のアナターゼ相を形成することが分かった。図7は、炉内で加熱後、シリコン基材上に蒸着された様々なSn含有量を有する TiSnO_x 膜から得られたXRDパターンを示す。膜内の錫の量が増加するにつれて、アナターゼ TiO_2 構造と関連するピークは強度が減少することが分かり、錫がアナターゼ構造を破壊することを示す。アナターゼに関する主ピークの明らかな広範化は見られず、結晶子サイズは著しく破壊されていないことを示す。最高の錫含有量（例えば、 46.9% 原子%錫）の観点では、およそ $2\theta = 26.6^\circ$ および $2\theta = 33.9^\circ$ において、多少幅広のピークが見られる。これらはおそらく、それぞれ、錫石 SnO_2 の (110) および (101) の面に関する（ルチル型構造である）[33]。上記に示したように、与えられる原子割合の値は、合計の金属含有量に対する。すなわち、 46.9% 原子%錫は、 53.1% 原子%チタンを示す。酸素原子を含む正確な化学量論は定義されないが、化学量論的またはそれに近く、したがって、酸化物特性を維持する。

【0056】

図8は、炭素、アナターゼチタン酸化物、および錫ドーブのアナターゼチタン酸化物（

およそ 28.1 原子% 錫) 上の、様々な等価厚の白金に関する TEM 画像を示す。アナターゼ TiO_x 上での挙動を炭素上でのものと比較すると、酸化物の表面上に形成される島は、炭素上のものより大きいことが分かる。これは、島はおそらく凝集した小粒子であるため、白金が、炭素表面を濡らす (wet) よりも良好に TiO_x アナターゼの表面を濡らすことを示唆する。酸化物は焼鈍の際に粗面化すると考えられ、粗面に対して蒸着膜のコントラストを区別することは非常に困難であるため、焼鈍された TiSnO_x 表面上では、超薄膜を撮像することは困難であった。これは、これらの錫ドーブ材料上で、その膜が表面を非常に良好に濡らすことを示唆する。

【0057】

図 9 は、いくつかのアレイに関する、点火電位 (酸素還元スローサイクリング実験の第二の負の進行サイクルにおいて、1 μA の生電流が到達される電位) を示す。高い点火電位を有する電極は、酸素還元反応 (ORR) に関して最も良好な活性を示す。臨界厚み (d_{crit}) は、それより小さいと点火電位がより低い電位へシフトし始める (すなわち、バルク白金様の作用から離れる) 白金の等価厚である。錫をドーブしていない電極では、 d_{crit} は、約 4.7 ~ 5.5 ML (モノレイヤーまたは原子層) である。少量の錫が担体に添加されると、 d_{crit} 値は、最初のうちは、錫が増加するにつれ増大し、酸素還元に関する活性の低下を示す。しかしながら、担体材料にさらに錫が添加されると、 d_{crit} は再び減少する。バルク白金様の作用は、およそ 24 原子% 錫より高い錫含有量で、低い等価厚の白金 (3.2 ~ 4.7 ML) に至るまで見られる。1.6 ML 等価厚 (およそ 24 原子% 錫より上) では、点火電位はほんのわずかにシフトし、活性のほんの少しの損失を示す。

【0058】

RHE に対して 0.025 ~ 1.2 V の 200 サイクルを、アルゴン除去した 0.5 M HClO_4 中で、各アレイについて行なった。この安定性サイクリングの後、さらに酸素還元実験を行なった。図 10 は、図 9 と同等の、安定性サイクリング後の点火電位点を示す。錫を含有しない、または錫の含有量が低い電極では、より低い等価厚の白金を有する電極に関して、点火電位が低下した。しかしながら、高い錫含有量 (およそ 24 原子% 錫より上) を含む電極では、点火電位は、安定性サイクリングの前後でかなり一定に維持された。

【0059】

図 11 は、安定性サイクリング前の、担持するチタン酸化物における、錫含有量が高い (37.3 原子% 錫)、低い (6.2 原子% 錫)、および錫を含まない電極上の様々な異なる等価厚の白金に関する、酸素還元スローサイクリングのボルタンメトリー (第二の負の進行サイクル) の比較を示す。担体中に錫を含まない電極では、白金の等価厚が低下すると、酸素還元ボルタンメトリーは、4.7 ML の等価厚まで同一に維持することが分かった (そこで酸素還元波はわずかにより低い電位にシフトし、反応に関する過電圧の増加、すなわち、より低い点火電位を示す)。白金の等価厚がさらに低下すると、還元波はより低い電位にシフトした。担体中に 6.2 原子% 錫を含む電極では、酸素還元反応に関して、過電圧は、白金の 7.9 ~ 10.3 ML の等価厚で増加した。しかしながら、高い錫含有量 (37.3 原子% 錫) を含む電極では、等価厚が 1.6 ML まで低下した場合に過電圧が増加し、 d_{crit} 値は 1.6 ~ 4.7 ML であることを示した。しかしながら、1.6 ML での開始電位のシフトはほんのわずかであった。

【0060】

図 12 は、錫含有量が高い (37.3 原子% 錫)、低い (6.2 原子% 錫)、および錫を含まないチタン酸化物上に担持された、異なる等価厚の白金に関する、安定性サイクリング後の酸素還元のボルタンメトリー (酸素還元スローサイクリング実験の、第二の負の進行サイクル) を示す。担体材料中の錫含有量が高い電極に関しては、安定性サイクリングの前後で、ボルタンメトリーに、非常にわずかな変化が見られた。しかしながら、担体材料中の錫含有量が低い電極に関しては、安定性サイクリング前の酸素還元反応に関するバルク白金よりも高い過電圧を有する電極は、さらにより高い過電圧にシフトした (すな

わち、還元波は、より低い電位にシフトした)。非ドーブのチタン酸化物を担体材料として用いた電極に関しては、 $d_{c r i t}$ 値は、6.3 ~ 7.9 mL にシフトした。白金の等価厚の減少に伴う酸素還元機能の負のシフトは、酸化物担体上に担持された白金において前に見られている。それは、白金酸化物形成の不可逆性の増大に關与すると考えられ、そのときに白金は小さい島および粒子に分解し始める [7、34]。安定性サイクリング後の ORR に関する過電圧の増加は、おそらく、酸化物の表面上の白金膜の再構成と関連する。

【0061】

酸安定性試験を、目的とする組成範囲(約0~40原子%錫)に關して、結晶性 $TiSnO_x$ 材料において行なった。200 mL の 0.1 M H_2SO_4 中に、80 で24時間、サンプルを浸漬させた。サンプルの写真を、0、2、4、6および24時間後に撮った。スクリーニングしたサンプルの画像を図13に示す。最初の2つのサンプルが実験の全体を通じて安定であったことが分かる。しかしながら、錫含有量のレベルが最も高いサンプルに關しては、最初の3~4領域(最も高い錫)が、材料の変化の多少の兆候を示した。これは、約32原子%よりも高い錫含有量(金属ベース)に相当する。

10

【0062】

酸への曝露時にサンプルにおいて任意の目に見える変化があったかどうかを判定するのに加えて、1つの成分が別の成分に対して選択的に溶解したことに起因して任意の組成変化が見られるかどうかを知るために、酸への曝露の前後に ICP - MS 測定を行なった。

20

【0063】

錫の組成は、各アレイにわたって異なった。したがって、各アレイに關して、領域の行を試験した。図14は、最初の原子%錫に対する、酸浴への24時間曝露後の錫含有量のプロットを示す。ICP - MS 測定のエラー内で、28原子%錫までの値に關して、チタンに対する錫の相対的損失は無かったことが明らかである。この値より上では、錫の相対的損失がわずかに示され、最終的に、32原子%錫よりも上では、材料の目に見える損失が見られた。

【0064】

酸素還元活性の電気化学測定および酸試験からのデータを組み合わせることにより、チタン酸化物担体中およそ24~28原子%錫の最適組成が、高い活性および安定した触媒を提供することが示唆される。

30

【0065】

実施例7：錫をドーブしたチタニア粒子(titania doped tin particles)の調製

Darr (US 2013136687 A1) により記載される方法を用いて、本明細書に記載の器具およびオキシ硫酸チタンの前駆体 [TiO_2 として29.9%チタン、<17重量%フリー H_2SO_4]、硫酸錫(II) [97%] およびカリウム水酸化物 [>86%] を用いて、錫でドーブしたチタニア粒子を合成した。

【0066】

形成した材料を、Energy Dispersive X-Ray 分光法(EDX)により測定した(Energy Dispersive X-Ray (EDX) 検出器(Oxford Instruments X-Max 50, 50 mm² 広域SDD検出器)を具備した、Tescan Vega 3 LMU 走査型電子顕微鏡(SEM)を使用)。以下の表2に示すように(組成は、金属ベースでの錫の原子%として見積もる(すなわち酸素を除く))、錫ドーブのレベルがターゲットレベルに近いことを確証した。

40

【0067】

【表 2】

表 2. EDXにより測定した組成と比較した、錫ドーブのチタニア粒子の名目組成

名目組成（錫原子%）	実際の組成物（錫原子%）
0	0.0
18	20.2
22	22.8
26	27.2
30	33.5
34	37.6

10

【0068】

上記 2 と同じ機械を用いて XRD を行なった。サンプルの測定を、標準的なアナターゼチタニアの参照とともに図 15 に示す。錫ドーブ無し（0% 錫）では、チタニアのアナターゼ構造にマッチするピークが明らかに見られ、用いた方法がアナターゼチタニア粒子の製造に適していることを示す。錫ドーブのレベルが増加すると、アナターゼチタニアと関連するピークは強度が低下することが分かり、錫がアナターゼ構造を破壊することを示す。また、錫石 SnO_2 構造と関連して錫ドーブのレベルが増加すると、およそ $2\theta = 26.6^\circ$ および $2\theta = 33.9^\circ$ の小さな幅広のピークが大きくなることも分かる。錫含有量の増加に伴うこれらの傾向は、上述した薄膜モデルで見られるものに非常に似ている。

20

【0069】

これらの結果は、純度の高いアナターゼチタニアを形成する条件下で組成を良好に制御して、錫ドーブのチタニアのコア粒子を形成することが可能であることを示す。薄膜モデルと同様の傾向が結晶化度に見られ、したがって、コア粒子は、薄膜モデルにより説明されるのと同様の特性を有すると推測することができる。

【0070】

コア・シェル触媒としての使用

本出願に記載の材料は、US 2010/0197490、US 2007/0031722、US 2009/0117257、US 2006/0263675 および CN 101455970 に記載されるような公知技術を用いて、モデル薄膜サンプルからバルクコアシェル粉末材料に容易にスケールアップされる。特に、実施例 7 により製造されるコア粒子は、WO 2013/013704 の 9 頁の 5 ~ 10 行目に記載されるのと同様の方法を用いて、容易に白金で被覆して燃料電池内の電解触媒としての使用に適切なコア・シェル構造を形成することができる。

30

【0071】

もちろん、材料の調製はこれらの方法に制限されない。

【0072】

上述の実験は、試験した担体材料の全てにおいて、白金の含有量が減少すると、酸素還元反応に関する点火電位は、初めのうち一定に維持されることを示す。しかしながら、ある臨界厚み（ d_{crit} ）を下回ると、点火電位は減少し始める（すなわち、酸素還元反応に関する過電位は増加し始め、電極は酸素還元反応に関してより低い活性になる）。白金の含有量が多い場合は、点火電位はバルク白金電極と同様である。これは、十分な白金原子が接触してバルク金属として振る舞うコア・シェルモデル構造を示唆する。点火電位が減少し始める場合、これは、白金膜が別個の粒子に分解し始めること起因する。

40

【0073】

チタン酸化物のアナターゼ形態は、白金の含有量を、酸素還元作用がバルク作用からシフトする前の非晶質チタン酸化物上よりもさらに減少させることが可能である。これは、白金のおよそ 5 ML 等価厚未満で生じる。

50

【 0 0 7 4 】

錫がアナターゼチタン酸化物に添加されると、まず初めに、 $d_{c r i t}$ （バルク白金様活性が達成される臨界最小厚）は増加し、すなわち、より多い含有量の白金が、バルク白金様活性を達成するのに必要である。しかしながら、錫含有量が、およそ24原子%（金属ベース）に到達すると、バルク白金様の酸素還元活性は、白金のおよそ3.2ML等価厚に至るまで見られ、1.6MLでわずかに変化するのみである。これは、錫ドーブが、酸化物の表面上の白金の濡れ性を増大させるのを助け、これらの減少した含有量に至るまで、より完全な白金膜を製造することを可能にすることを示唆する（すなわちコア・シェル構造）。24原子%よりも多い錫ドーブを有する電極の活性は、制限された加速度的な安定性サイクリング後に維持され、白金が電気化学制御下で再構成されないことを示す。

10

【 0 0 7 5 】

本出願に記載の材料の安定性は、それらを、燃料電池での使用に対して効果的にさせるものである。

【 0 0 7 6 】

錫ドーブのチタン酸化物の膜は、最大およそ30原子%錫で、0.1M H_2SO_4 に80で24時間曝露後に、視覚的に安定であることが分かった。組成分析により、28原子%錫よりも上では、錫の多少の損失を確認した。これは、およそ24～28原子%錫では、80にて酸性条件下および電気化学的環境の両方で安定した担体を用いて、コア・シェル触媒（非常に少ない含有量の白金で酸素還元反応に関して高い活性を有する）を製造することができることを示唆する。

20

[参考文献]

References:

1. Peuckert, M., et al., Oxygen Reduction on Small Supported Platinum Particles. *Journal of The Electrochemical Society*, 1986. 133(5): p. 944-947.
2. Guerin, S., et al., Combinatorial Electrochemical Screening of Fuel Cell Electrocatalysts. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 2003. 6(1): p. 149-158.
3. Gasteiger, H.A., et al., Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005. 56(1-2): p. 9-35. 10
4. Xu, Z., et al., Effect of particle size on the activity and durability of the Pt/C electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. 111-112(0): p. 264-270.
5. de Bruijn, F.A., V.A.T. Dam, and G.J.M. Janssen, Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components. *Fuel Cells*, 2008. 8(1): p. 3-22.
6. Huang, S.-Y., et al., Development of a Titanium Dioxide-Supported Platinum Catalyst with Ultrahigh Stability for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. 131(39): p. 13898-13899. 20
7. Hayden, B.E., et al., The influence of support and particle size on the platinum catalysed oxygen reduction reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009. 11(40): p. 9141-9148.
8. Huang, S.-Y., P. Ganesan, and B.N. Popov, Electrocatalytic activity and stability of niobium-doped titanium oxide supported platinum catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. 96(1-2): p. 224-231. 30
9. Antolini, E. and E.R. Gonzalez, Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Solid State Ionics*, 2009. 180(9-10): p. 746-763.
10. Chen, Y., et al., Atomic layer deposition assisted Pt-SnO₂ hybrid catalysts on nitrogen-doped CNTs with enhanced electrocatalytic activities for low temperature fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 36(17): p. 11085-11092. 40
11. Cui, X., et al., Graphitized mesoporous carbon supported Pt-SnO₂ nanoparticles as a catalyst for methanol oxidation. *Fuel*, 2010. 89(2): p. 372-377.

12. Guo, D.-J. and J.-M. You, Highly catalytic activity of Pt electrocatalyst supported on sulphated SnO₂/multi-walled carbon nanotube composites for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources*, 2012. 198(0): p. 127-131.
13. Ye, J., et al., Preparation of Pt supported on WO₃-C with enhanced catalytic activity by microwave-pyrolysis method. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(9): p. 2633-2637.
14. Weidner, J.W. and B.L. Garcia, Electrocatalyst support and catalyst supported thereon US 2009/0065738 A1, 2009: United States.
15. Cai, M., et al., Electrocatalyst Supports for Fuel Cells US 2007/0037041 A1, 2007: United States.
16. Do, T.B., M. Cai, and M.S. Ruthkosky, Mesoporous electrically conductive metal oxide catalyst supports WO 2009/152003 A2, 2009.
17. Adzic, R., J. Zhang, and M. Vukmirovic, Electrocatalyst for oxygen reduction with reduced platinum oxidation and dissolution rates US 2006/0263675 A1, 2006: United States.
18. Adzic, R., M. Vukmirovic, and K. Sasaki, Synthesis of metal-metal oxide catalysts and electrocatalysts using a metal cation adsorption/reduction and adatom replacement by more noble ones US 7,704,918 B2, 2010: United States.
19. Batzill, M. and U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 2005. 79(2-4): p. 47-154.
20. Hartl, K., et al., AuPt core-shell nanocatalysts with bulk Pt activity. *Electrochemistry Communications*, 2010. 12(11): p. 1487-1489.
21. Ma, Y., et al., High active PtAu/C catalyst with core-shell structure for oxygen reduction reaction. *Catalysis Communications*, 2010. 11(5): p. 434-437.
22. Sasaki, K., et al., Core-Protected Platinum Monolayer Shell High-Stability Electrocatalysts for Fuel-Cell Cathodes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. 49(46): p. 8602-8607.
23. Shuangyin, W., et al., Controlled synthesis of dendritic Au@Pt core-shell nanomaterials for use as an effective fuel cell electrocatalyst. *Nanotechnology*, 2009. 20(2): p. 025605.

10

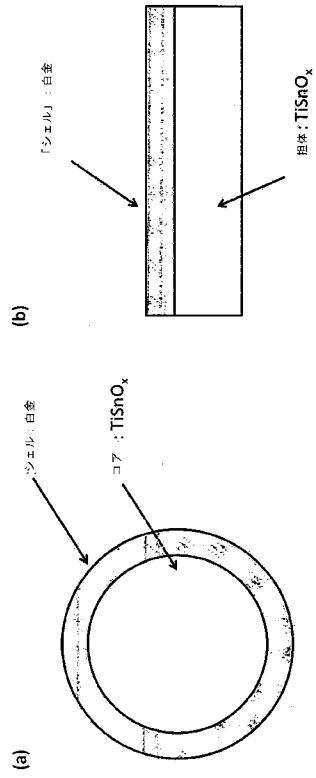
20

30

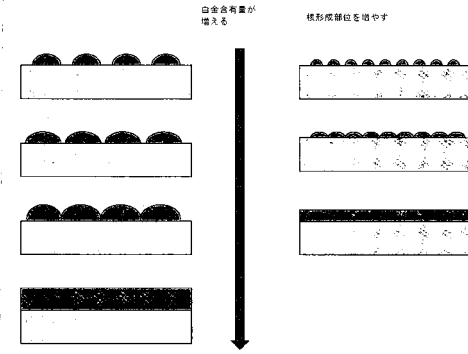
40

24. Silva, J.C.M., et al., Ethanol oxidation reactions using SnO₂@Pt/C as an electrocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. 99(1–2): p. 265-271.
25. Wang, R., et al., Carbon supported Pt-shell modified PdCo-core with electrocatalyst for methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(19): p. 10081-10086.
26. Wang, R., et al., Preparation of carbon-supported core@shell PdCu@PtRu nanoparticles for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(4): p. 1099-1102. 10
27. Wang, W., et al., Pt overgrowth on carbon supported PdFe seeds in the preparation of core-shell electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(11): p. 3498-3503.
28. Wei, Z.D., et al., Electrochemically synthesized Cu/Pt core-shell catalysts on a porous carbon electrode for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008. 180(1): p. 84-91. 20
29. Wu, Y.-N., et al., High-performance core-shell PdPt@Pt/C catalysts via decorating PdPt alloy cores with Pt. *Journal of Power Sources*, 2009. 194(2): p. 805-810.
30. Lopez, M., et al., Core/Shell-type catalyst particles comprising metal or ceramic core materials and methods for their preparation, WO2008/025751. 2008.
31. Guerin, S. and B.E. Hayden, Physical Vapor Deposition Method for the High-Throughput Synthesis of Solid-State Material Libraries. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 2006. 8(1): p. 66-73. 30
32. Guerin, S., et al., High-Throughput Synthesis and Screening of Ternary Metal Alloys for Electrocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. 110(29): p. 14355-14362.
33. International Centre for Diffraction Data Database no. 41-1445, 2010.
34. Hayden, B.E., et al., The influence of Pt particle size on the surface oxidation of titanium dioxide supported platinum. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009. 11(10): p. 1564-1570. 40

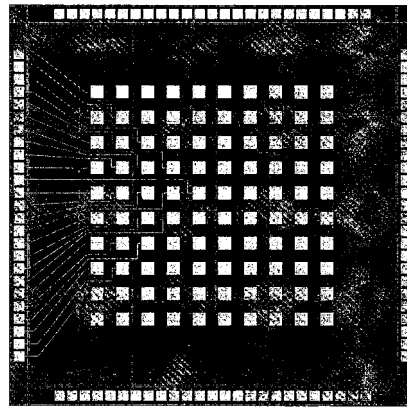
【図 1】



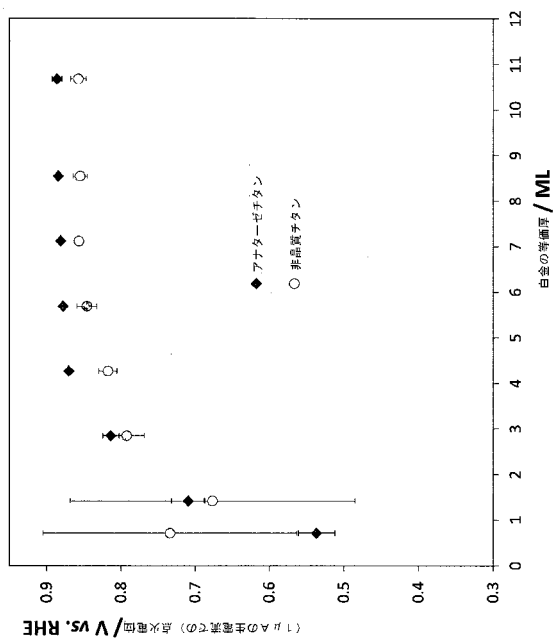
【図 2】



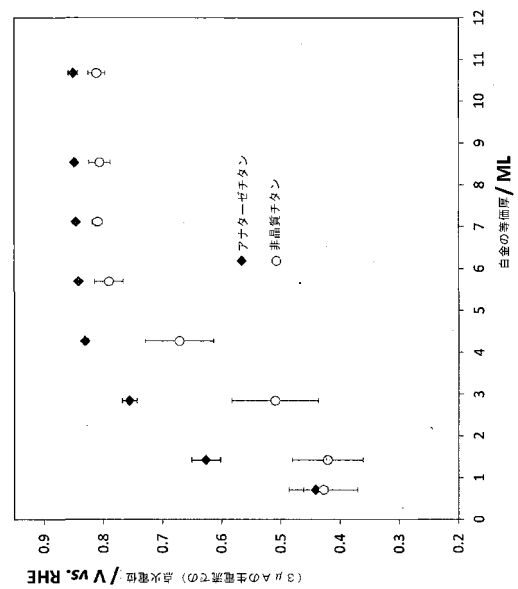
【図 3】



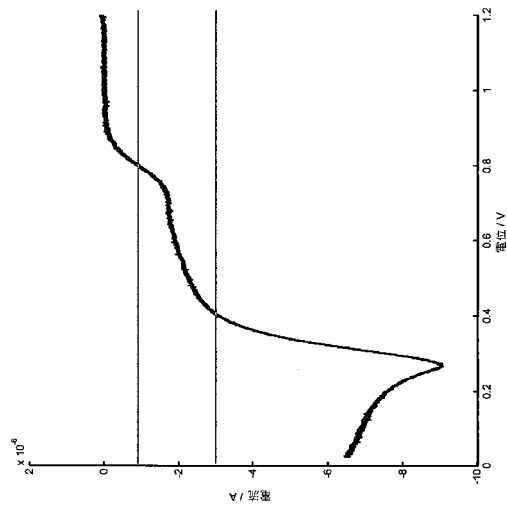
【図 4】



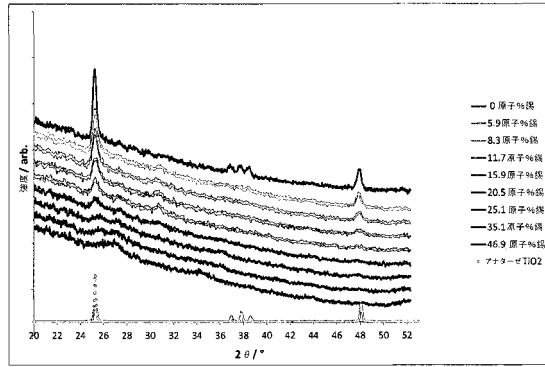
【図 5】



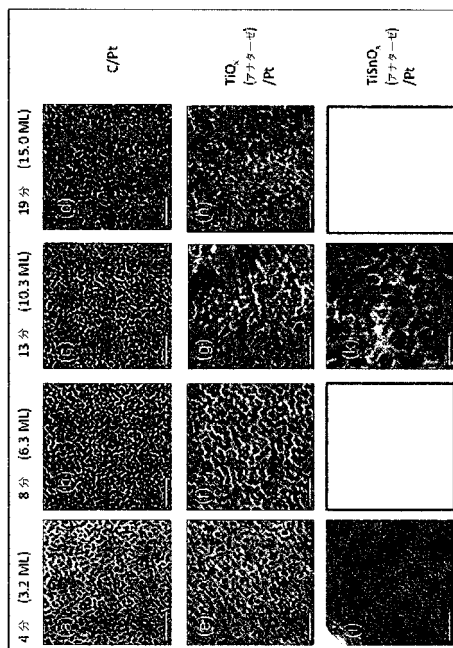
【図 6】



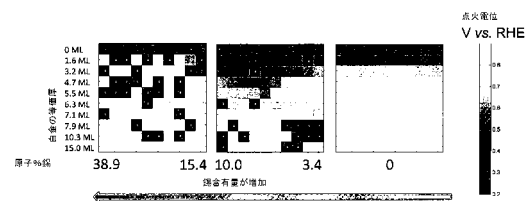
【図 7】



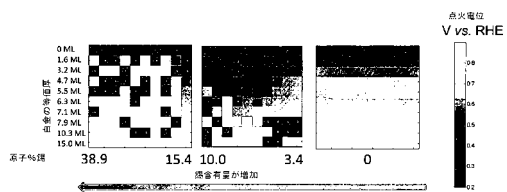
【図 8】



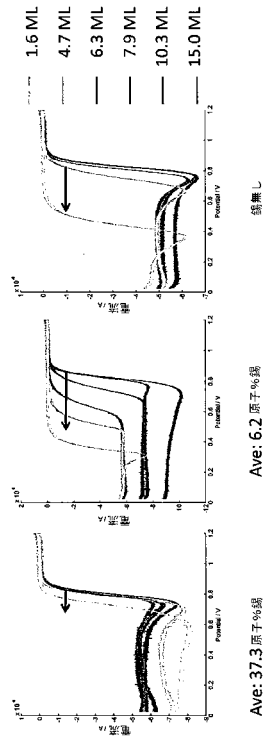
【図 9】



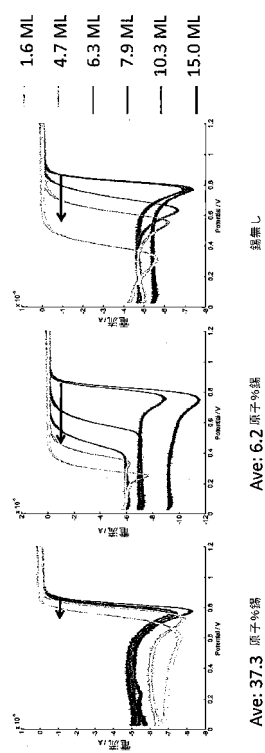
【図 10】



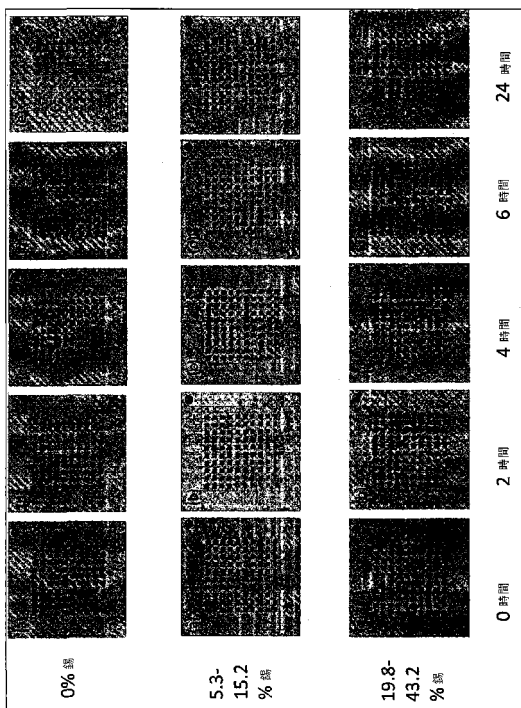
【図 1 1】



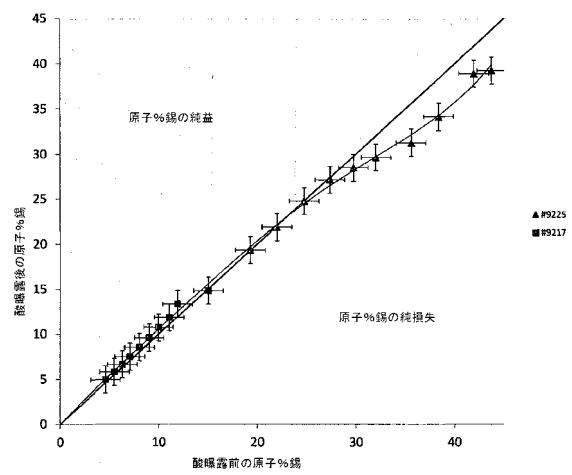
【図 1 2】



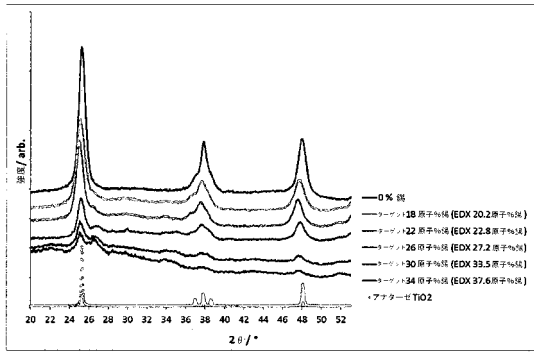
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 15】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2014/050118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01G23/00 C01G23/07
ADD.

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)

C01G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/041543 A2 (FUJIFILM CORP [JP]; TADAKUMA YOSHIO [JP]) 2 April 2009 (2009-04-02) page 7	1-3,5,6
A	----- page 7	4,7-20
X	US 2007/264492 A1 (MIZUNO MIKIHISA [JP] ET AL) 15 November 2007 (2007-11-15)	1-3,5,6
A	paragraph [[0030]]; example 3 ----- -/--	4,7-20

☒ 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

2 April 2014

Date of mailing of the international search report

15/04/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nobis, Barbara

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2014/050118

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M.C. CAROTTA ET AL: "(Ti, Sn)O ₂ solid solutions for gas sensing: A systematic approach by different techniques for different calcination temperature and molar composition", SENSORS AND ACTUATORS B: CHEMICAL, vol. 139, no. 2, 1 June 2009 (2009-06-01), pages 329-339, XP055111674, ISSN: 0925-4005, DOI: 10.1016/j.snb.2009.03.025	1-3,5,6
A	page 337	4,7-20
A	----- YAN-JIE WANG ET AL: "Noncarbon Support Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrocatalysts", CHEMICAL REVIEWS, vol. 111, no. 12, 14 December 2011 (2011-12-14), pages 7625-7651, XP055111689, ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/cr100060r page 7638 - page 7641 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2014/050118

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009041543 A2	02-04-2009	AT 532750 T	15-11-2011
		CN 101808941 A	18-08-2010
		EP 2205528 A2	14-07-2010
		JP 2009078946 A	16-04-2009
		KR 20100081327 A	14-07-2010
		TW 200922868 A	01-06-2009
		US 2010297447 A1	25-11-2010
		WO 2009041543 A2	02-04-2009

US 2007264492 A1	15-11-2007	CN 101070141 A	14-11-2007
		JP 4952051 B2	13-06-2012
		JP 2007302501 A	22-11-2007
		US 2007264492 A1	15-11-2007

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)		
H 0 1 M 4/86 (2006.01)	H 0 1 M	4/86		B		
H 0 1 M 4/92 (2006.01)	H 0 1 M	4/92				
H 0 1 M 4/88 (2006.01)	H 0 1 M	4/86		M		
H 0 1 M 8/10 (2016.01)	H 0 1 M	4/88		K		
	H 0 1 M	8/10				

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

(72)発明者 ハイデン ブライアン エリオット
英国 エスオー１６ ７エヌエス ハンプシャー サウサンプトン チルワース ユニバーシティ
オブ サウサンプトン サイエンス パーク エンタープライズ ロード ケネス ディベン
ハウス イリカ テクノロジーズ リミテッド内

(72)発明者 デービス ジョナサン コンラッド
英国 エスオー１６ ７エヌエス ハンプシャー サウサンプトン チルワース ユニバーシティ
オブ サウサンプトン サイエンス パーク エンタープライズ ロード ケネス ディベン
ハウス イリカ テクノロジーズ リミテッド内

(72)発明者 オフィン ローラ ジェーン
英国 エスオー１６ ７エヌエス ハンプシャー サウサンプトン チルワース ユニバーシティ
オブ サウサンプトン サイエンス パーク エンタープライズ ロード ケネス ディベン
ハウス イリカ テクノロジーズ リミテッド内

F ターム(参考) 4G047 CA05 CB04 CC03 CD02
4G169 AA01 AA03 BA04A BA04B BB02A BB02B BB06A BB06B BC22A BC22B
BC50A BC50B BC75A BC75B CC32 CC40 EA08 EC22X EC22Y EC25
EC26 EE06 FC08
5H018 AA06 BB07 EE03 EE10 EE12 HH03 HH05
5H026 AA06 EE08 EE12 HH03 HH05