

(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
2017年9月8日(08.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/150009 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/92 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
B01J 35/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002386
- (22) 国際出願日: 2017年1月24日(24.01.2017)
- (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 2016-037609 2016年2月29日(29.02.2016) JP
- (71) 出願人: エヌ・イー ケムキャット株式会社
(N.E. CHEMCAT CORPORATION) [JP/JP]; 〒
1056124 東京都港区浜松町2丁目4番1号 Tokyo
(JP).
- (72) 発明者: 水崎 智照(MIZUSAKI Tomoteru); 〒
3060608 茨城県坂東市幸神平25-3エヌ・
イー ケムキャット株式会社内 Ibaraki (JP). 中村
葉子(NAKAMURA Yoko); 〒3060608 茨城県坂東市
幸神平25-3エヌ・イー ケムキャット株式
会社内 Ibaraki (JP). 永森 聖崇(NAGAMORI
Kiyotaka); 〒3060608 茨城県坂東市幸神平25-
3エヌ・イー ケムキャット株式会社内 Ibaraki
(JP). 五十嵐 寛(IGARASHI Hiroshi); 〒3060608 茨

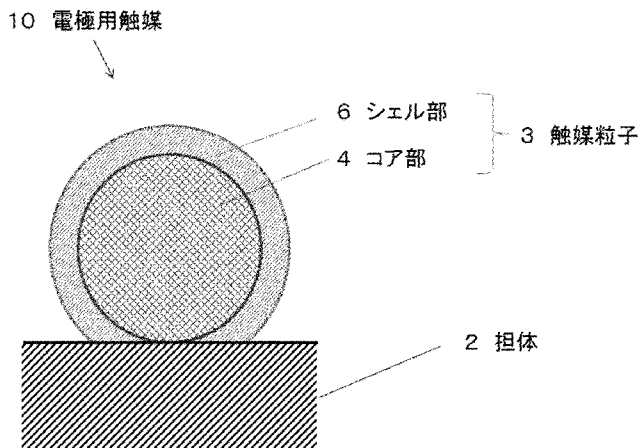
城県坂東市幸神平25-3エヌ・イー ケム
キャット株式会社内 Ibaraki (JP). 関 安宏(SEKI
Yasuhiro); 〒3060608 茨城県坂東市幸神平25-
3エヌ・イー ケムキャット株式会社内 Ibaraki
(JP).

- (74) 代理人: 仲 晃一, 外(NAKA Koichi et al.); 〒
5300001 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番1
2号東京建物梅田ビル10階 Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR ELECTRODE, COMPOSITION FOR FORMING GAS DIFFUSION ELECTRODE, GAS DIFFU-
SION ELECTRODE, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, AND FUEL CELL STACK

(54) 発明の名称: 電極用触媒、ガス拡散電極形成用組成物、ガス拡散電極、膜・電極接合体、燃料電池スタック



- 2 Carrier
- 3 Catalyst particle
- 4 Core part
- 6 Shell part
- 10 Catalyst for electrode

(57) Abstract: Provided is a catalyst for an electrode, said catalyst contributing to a reduction in cost and having equal or greater catalytic activity and durability in comparison with Pt/Pd/C catalysts. The catalyst for an electrode has a carrier and catalyst particles that are carried on the carrier. The catalyst particles have a core part that is formed on the carrier and a shell part that is formed on the core part. Furthermore, the core part includes Ti oxide and Pd, and the shell part includes Pt.

(57) 要約: Pt/Pd/C触媒と比較し、これと同等以上の触媒活性、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる電極用触媒の提供。電極用触媒は、担体と担体上に担持される触媒粒子を有する。触媒粒子は前記担体上に形成されるコア部と、コア部上に形成されるシェル部とを有する。更に、コア部はTi酸化物とPdとを含み、シェル部はPtを含む。

WO 2017/150009 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

電極用触媒、ガス拡散電極形成用組成物、ガス拡散電極、膜・電極接合体、燃料電池スタック

技術分野

[0001] 本発明は、電極用触媒に関する。より詳しくは、ガス拡散電極に好適に使用される電極用触媒に関し、燃料電池のガス拡散電極により好適に使用される電極用触媒に関する。

また本発明は、上記電極用触媒粒子を含む、ガス拡散電極形成用組成物、膜・電極接合体、及び、燃料電池スタックに関する。

背景技術

[0002] 固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell：以下、必要に応じて「PEFC」という）は、燃料電池自動車、家庭用コージェネレーションシステムの電源としての研究開発が行われている。

[0003] PEFCのガス拡散電極に使用される触媒には、白金（Pt）等の白金族元素の貴金属粒子からなる貴金属触媒が用いられている。

例えば、典型的な従来触媒としては、導電性カーボン粉末上にPt微粒子を担持させた「Pt担持カーボン触媒」（以下、必要に応じて「Pt/C触媒」という）が知られている（例えば、N.E.CHEMCAT社製のPt担持率50wt%のPt/C触媒、商品名：「NE-F50」など）。

PEFCの製造コストの中でPt等の貴金属触媒が占めるコストの割合は大きく、PEFCの低コスト化、PEFCの普及に向けた課題になっている。

この課題を解決するために、触媒の低貴金属化技術、又は、脱貴金属化技術の研究開発が進められている。

[0004] これらの研究開発の中で、白金の使用量を低減するため、従来、非白金元

素からなるコア部とPtからなるシェル部から形成されるコアシェル構造を有する触媒粒子（以下、必要に応じ「コアシェル触媒粒子」という）が検討されており、多数の報告がなされている。

例えば、特許文献1には、パラジウム（Pd）又はPd合金（コア部に相当）がPt原子の原子的薄層（シェル部に相当）によって被覆された構成を有する粒子複合材（コアシェル触媒粒子）が開示されている。更に、この特許文献1には、実施例としてコア部がPd粒子で、シェル部がPtからなる層であるコアシェル触媒粒子が記載されている。

[0005] 更に、コア部Pt族以外の金属元素を構成元素として含む構成も検討されている。

例えば、Ti酸化物をコア部の構成材料として含む構成が提案されている（例えば、特許文献2～5）。

[0006] 特許文献2においては、炭素担体上に、コア部がTiO₂、シェル部がTiO₂の還元生成物（TiO_{2-y}、0<y≤2）とPtとの合金である粒子を担持させた構成の触媒の合成例が開示されている（例えば、特許文献2、実施例10）。

特許文献3には、Ti酸化物をコア部、Ptなどをシェル部とする白金-金属酸化物複合粒子が開示されている（例えば、特許文献3、段落番号0010）。

[0007] 特許文献4には、Pd（0価の金属状態のPd）、Pdと他の一群の貴金属から選ばれる貴金属との合金、それらの混合物、並びに、チタニア（TiO₂）などのセラミック材料を含む内部コア（コア部）と、PtやPt合金などを外部シェル部（シェル部）とする構成の触媒粒子が開示されている（例えば、特許文献4、段落番号0026及び0027）。

特許文献5には、Ti酸化物をからなる内部粒子（コア部）とし、内部粒子の表面の少なくとも一部を被覆するPtを含む最外層（シェル部）を有する構成の燃料電池用触媒が提案されている（例えば、特許文献5、図1、段落番号0031～0039）。また、特許文献5には、参考例3として結晶

性のTiO₂の表面に白金が存在していることを、高角度散乱暗視野法（High-Angle Annular Dark-Field：以下、必要に応じて「HAADF」と称する）による測定、及び、エネルギー分散型X線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：以下、必要に応じて「EDS」と称する）による測定により確認できたと記載されている（例えば、特許文献5、段落番号0116、図4、図5）。

[0008] なお、本件特許出願人は、上記文献公知発明が記載された刊行物として、以下の刊行物を提示する。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：米国特許出願公開第2007/31722号公報

特許文献2：特開2012-143753号公報

特許文献3：特表2008-545604号公報

特許文献4：特表2010-501345号公報

特許文献5：特開2012-081391号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、導電性の担体上と当該担体上に担持されたコアシェル構造を有する触媒粒子を含む燃料電池用電極触媒に関し、Ti酸化物（特にTiO₂）とPd（0価の金属状態のPd）とを主成分として含むコア部を有する電極用触媒に着目して上述の従来技術をみた場合、Pt使用量の低減に加えて、Pt/Pd/C触媒と比較し、これと同等以上の触媒活性及び耐久性を得るための構成の検討、並びに、実施例によるその実証が十分になされておらず、未だ改善の余地があることを本発明者らは見出した。

[0011] すなわち、特許文献2、特許文献3及び特許文献5には、Ti酸化物（特にTiO₂）とPd（0価の金属状態のPd）とを主成分として含むコア部を

有する構成は具体的に検討されていない。

[0012] また、Pd、チタニア (TiO_2) を含むコア部を有する構成が開示されている特許文献4には、Pd、チタニア (TiO_2) を含むコア部を有する触媒に相当する実施例の記載がなく、触媒活性、耐久性の実証がなされていない。

より詳しくは、特許文献4については、実施例として記載され性能評価されているのは、「シェル部／コア部」で表記すると、「Pt／Ag」（特許文献4、実施例1、実施例4）、「Pt／Au」（特許文献4、実施例2、実施例3）の構成のみである。性能評価についても「RDE（回転リングディスク電極）による電気化学試験において、高い比活性が得られる」とだけ記載されており、どの程度の性能が得られるか詳細は不明である。

[0013] 本発明は、かかる技術的事項に鑑みてなされたものであって、Pt／Pd／C触媒と比較し、これと同等以上の触媒活性、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる電極用触媒を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記電極用触媒を含む、ガス拡散電極形成用組成物、ガス拡散電極、膜・電極接合体（MEA）、及び、燃料電池スタック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

[0014] 本件発明者等は、Pt使用量の低減を意図してコア部の構成材料としてTi酸化物（特に TiO_2 ）を含む構成を採用する場合について、触媒活性と耐久性についてもPt／Pd／C触媒と比較し、これと同等以上の結果を得ることのできる構成について鋭意検討を行った。

その結果、本発明者らは、少なくともTi酸化物（特に TiO_2 ）とPd（Pd単体、即ち0価の金属状態のPd）とを含むコア部、Pt（0価の金属状態のPt）を主成分とするシェル部からなる構成が有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

より具体的には、本発明は、以下の技術的事項から構成される。

[0015] すなわち、本発明は、

(N1) 導電性を有する担体と、
前記担体上に担持される触媒粒子と、
を含んでおり、

前記触媒粒子が、前記担体上に形成されるコア部と、前記コア部上に形成されるシェル部と、を有しており、

前記コア部にはTi酸化物とPd(0価の金属状態のPd)とが含まれており、

前記シェル部にはPt(0価の金属状態のPt)が含まれている、電極用触媒を提供する。

[0016] 詳細なメカニズムは十分に解明されていないが、上記の構成とすることにより、本発明の電極用触媒は、Pt/Pd/C触媒と比較し、これと同等以上の触媒活性、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる。

[0017] ここで、本発明において、本発明の効果をより確実に得る観点から「Ti酸化物」は、化学的に安定性の高いTiO₂であることが好ましい。

[0018] なお、本明細書において、電極用触媒の構成を説明する際に、必要に応じて、「担体上に担持される触媒粒子の構成(主成分となる構成材料)/導電性を有する担体の構成(主成分となる構成材料)」と表記する。

より詳しくは、「シェル部の構成/コア部の構成/担体の構成」と表記する。更に、触媒粒子が、コア部とシェル部との間に中間シェル部を更に有する構成の場合には、「シェル部の構成/中間シェル部の構成/コア部の構成/担体の構成」と表記する。

例えば、電極用触媒の構成が、「Ptからなるシェル部、Ti酸化物とPdとを主成分とするコア部、導電性カーボンからなる担体」を有する構成の場合、「Pt/Pd+TiO_x/C」と表記する。また、電極用触媒の構成が、「Ptからなるシェル部、Pdからなる中間シェル部、Ti酸化物とPdとを主成分とするコア部、導電性カーボンからなる担体」を有する構成の場合、「Pt/Pd/Pd+TiO_x/C」と表記する。ここで、「TiO_x」の「x」は、Ti原子に対するO原子の化学量論係数を示す。

[0019] また、本発明において、「Ti酸化物とPdとを主成分とするコア部の状態」とは、コア部に含まれる構成成分のうちTi酸化物成分とPd成分（0価の金属状態のPd）との合計の割合（質量%）が最も多い状態を示す。また、「Ti酸化物とPdとを主成分とするコア部の状態」において、コア部に含まれる構成成分のうちTi酸化物成分とPd成分との合計の割合が50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

[0020] また、本発明の（N1）に記載の電極用触媒は、

（N2）X線光電子分光分析法（XPS）により測定される表面近傍の分析領域における、前記Ptの割合 R_{1Pt} （atom%）と、前記Pdの割合 R_{1Pd} （atom%）と、前記Ti酸化物に由来するTiの割合 R_{1Ti} （atom%）とが、下記式（1）の条件を満たしていることが好ましい。

$$0.15 \leq \{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Pd} + R_{1Ti})\} \leq 0.75 \dots (1)$$

[0021] 本発明者らは、XPSで分析可能な電極用触媒の触媒粒子の表面近傍の分析領域の化学組成を上記（1）式の条件を満たす構成（Ti酸化物の割合が比較的高い構成）とすることにより、本発明の効果がより確実に得られるようになることを見出した。

詳細なメカニズムは十分に解明されていないが、本発明者らは、触媒粒子の表面又は表面近傍に上記（1）式を満たすTi酸化物が存在することにより、触媒粒子のシェル部のPt上での酸素の還元反応が促進されていると推察している。例えば、Ti酸化物がシェル部のPtの近傍に存在することにより、Pt上での酸素の還元反応により生成する生成水が当該Pt上から速やかにTi酸化物の側に移動できるようになり酸素の還元反応が促進されていると推察している。

$\{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Pd} + R_{1Ti})\}$ が0.15未満となると上述のTi酸化物の添加による触媒性能の向上効果の度合いが小さくなる傾向にある。また $\{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Pd} + R_{1Ti})\}$ が0.75を超えると、

電極用触媒の表面において触媒活性の高いPtからなる部分の割合が減り上述のTi酸化物の添加による触媒性能の向上効果の度合いが小さくなる傾向にある。

[0022] ここで、本発明において、Pt/Pd/Cに比較して、触媒活性（特に、後述の初期のPt質量活性）をより確実に向上させる観点からは、 $\{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Pd} + R_{1Ti})\}$ の値は、0.15～0.50であることが好ましく、0.25～0.50であることがより好ましく、0.35～0.50であることが更に好ましい。

更に、本発明において、Pt/Pd/Cに比較して、耐久性（特に、後述の耐久性評価における「評価試験前の初期のECSA」に対する「評価試験後のECSA」の維持率）をより確実に向上させる観点からは、 $\{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Pd} + R_{1Ti})\}$ は0.15～0.50であることが好ましく、0.15～0.40であることがより好ましい。

[0023] ここで、(1)式においては、XPSでPtの割合 R_{1Pt} (atom%)と、Pdの割合 R_{1Pd} (atom%)と、Ti酸化物の割合 R_{1Ti} (atom%)を算出する際には、これら3つの成分を合わせた合計が100%となる条件で算出される数値とする。すなわち、電極用触媒の表面近傍の分析領域において、Pt、Pd及びTi酸化物の他に検出される炭素の割合 (atom%)は計算から外した数値となる。

[0024] なお、本発明において、XPSは、以下の(A1)～(A6)条件で測定される。

(A1) X線源：単色化AlK α

(A2) 光電子取出確度： $\theta = 75^\circ$ （後述する図5を参照）

(A3) 帯電補正：C1sピークエネルギーを284.8eVとして補正

(A4) 分析領域：200 μ m

(A5) 分析時のチャンバ圧力：約 1×10^{-6} Pa

[0025] 更に、本発明の(N1)に記載の電極用触媒は

(N3) X線光電子分光分析法(XPS)により測定される表面近傍の分

析領域における、前記Ptの割合 R_{1Pt} (atom%)と、前記Ti酸化物に由来するTiの割合 R_{1Ti} (atom%)とが、下記式(2)の条件を満たしていることが好ましい。

$$0.25 \leq \{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Ti})\} \leq 0.80 \dots (2)$$

[0026] 本発明者らは、XPSで分析可能な電極用触媒の触媒粒子の表面近傍の析領域の化学組成を上記(2)式の条件を満たす構成(Ptに対しTi酸化物の割合が比較的高い構成)とすることにより、本発明の効果がより確実に得られるようになることを見出した。

詳細なメカニズムは十分に解明されていないが、本発明者らは、触媒粒子の表面又は表面近傍に上記(2)式を満たすTi酸化物が存在することにより、触媒粒子のシェル部のPt上での酸素の還元反応が促進されていると推察している。例えば、Ti酸化物がシェル部のPtの近傍に存在することにより、Pt上での酸素の還元反応により生成する生成水が当該Pt上から速やかにTi酸化物の側に移動できるようになり酸素の還元反応が促進されていると推察している。

[0027] $\{R_{1Pt} / (R_{1Pt} + R_{1Ti})\}$ が0.25未満となると上述のTi酸化物の添加による触媒性能の向上効果の度合いが小さくなる傾向にある。また、 $\{R_{1Pt} / (R_{1Pt} + R_{1Ti})\}$ が0.80を超えると、電極用触媒の表面において触媒活性の高いPtからなる部分の割合が減り上述のTi酸化物の添加による触媒性能の向上効果の度合いが小さくなる傾向にある。

[0028] ここで、本発明において、Pt/Pd/Cと比較して、触媒活性(特に、後述の初期のPt質量活性)をより確実に向上させる観点からは、 $\{R_{1Pt} / (R_{1Pt} + R_{1Ti})\}$ の値は、0.25~0.60であることが好ましく、0.35~0.60であることがより好ましく、0.50~0.60であることが更に好ましい。

更に、本発明において、Pt/Pd/Cと比較して、耐久性(特に、後述の耐久性評価における「評価試験前の初期のECSA」に対する「評価試験後のECSA」の維持率)をより確実に向上させる観点からは、 $\{R_{1Pt} /$

($R_{1Pt} + R_{1Ti}$) の値は、0.25～0.60であることが好ましく、0.25～0.55であることがより好ましい。

[0029] ここで、(2)式においては、XPSでPtの割合 R_{1Pt} (atom%)と、Ti酸化物の割合 R_{1Ti} (atom%)とを算出する際には、これらにPdの割合 R_{1Pd} (atom%)を合わせた3成分の合計が100%となる条件で算出される数値とする。すなわち、電極用触媒の表面近傍の分析領域において、Pt、Pd及びTi酸化物の他に検出される炭素の割合 (atom%)は計算から外した数値となる。

なお、(2)式におけるXPSも先に述べた(A1)～(A6)条件で測定される。

[0030] また、本発明の(N2)又は(N3)に記載の電極用触媒においては、(N4)前記式(1)又は前記式(2)における前記 R_{1Pt} が19atom%以上であることが好ましい。

これにより、(N2)又は(N3)に記載の電極用触媒について、当該電極用触媒の表面において触媒活性の高いPtからなる部分の割合を十分に確保でき、本発明の効果をより確実に得ることができる。

更に同様の観点から、 R_{1Pt} は、30atom%以上であることがより好ましく、30atom%～47atom%であることが更に好ましい。

[0031] 更に、本発明の(N2)又は(N4)に記載の電極用触媒においては、(N5)前記式(1)における前記Pdの割合 R_{1Pd} が36atom%以下であることが好ましい。

これにより、(N2)又は(N4)に記載の電極用触媒について、電極用触媒の表面においてPdからなる部分の割合が減る傾向が大きくなり、Pdの溶出がより確実に抑制できるようになる。そのため、耐久性(特に、後述の耐久性評価における「評価試験前の初期のECSA」に対する「評価試験後のECSA」の維持率)がより向上するなど、本発明の効果がより確実に得られるようになる。

また、シェル部のPt部分の触媒活性を十分に得る観点からコア部に十分

なPdが含有されていることが好ましく、この観点からR_{1Pd}は9atom%~36atom%であることがより好ましく、17atom%~36atom%であることが更に好ましい。

[0032] また、本発明の効果をより確実に得る観点から、本発明の(N2)~(N5)のうちのいずれか1に記載の電極用触媒においては、

(N6)前記式(1)又は前記式(2)における前記R_{1Ti}が18atom%~71atom%であることが好ましい。更に、同様の観点から、R_{1Ti}は18atom%~50atom%であることが更に好ましい。

[0033] また、本発明の(N1)~(N6)のうちのいずれか1に記載の電極用触媒は、

(N7)ICP発光分析により測定される前記Ti酸化物に由来するTiの担持率L_{Ti}(wt%)が4.7wt%以上であることが好ましい。

このように電極用触媒を構成することにより、コア部のPd使用量を低減することができ、低コスト化により容易に寄与することができるようになる。一方、触媒粒子の電子電導性を容易に確保する観点からは、Tiの担持率L_{Ti}(wt%)は9.5wt%以下であることが好ましく、9.0wt%以下であることがより好ましい。

[0034] 更に本発明の(N1)~(N7)のうちのいずれか1に記載の電極用触媒は、

(N8)ICP発光分析により測定されるPt担持率L_{Pt}(wt%)と、Pd担持率L_{Pd}(wt%)とが下記式(3)の条件を満たしていることが好ましい。

$$L_{Pt}/L_{Pd} \geq 0.30 \dots (3)$$

上記(3)式をさらに満たすように電極用触媒を構成することにより、コア部のPdの使用量が低減できるようになるため、より低コスト化に寄与することができるようになる。

[0035] また、本発明の(N1)~(N8)のうちのいずれか1に記載の電極用触媒は、

(N 9) 前記触媒粒子が、前記コア部と、前記シェル部との間に配置される中間シェル部を更に有しており、

前記中間シェル部にはPd (0価の金属状態のPd) が含まれている構成を有していてもよい。

このように、コア部とシェル部との間に、Pdを含む(好ましくはPdを主成分として含む)中間シェル部を配置する構成とした場合、中間シェル部上にシェル部を形成する際に、公知のUPD(アンダーポテンシャルデポジション)法を採用することができ、シェル部を中間シェル部上に良好な被覆状態で比較的容易に形成できるので好ましい。

Pdの格子定数(3.89オングストローム)がPtの格子定数(3.92オングストローム)に近いので中間シェル部上にシェル部のPtを比較的安定した状態で形成できることが期待できる。また、コア部と中間シェル部とが共通成分であるPdを含む構成となっているため、コア部と中間シェル部との親和性も比較的良好的なものとできるので好ましい。

[0036] 更に、本発明の(N 1) ~ (N 9)のうちのいずれか1に記載の電極用触媒は、

(N 10) 前記触媒粒子の表面の一部にTi酸化物が露出しているもよい。

この場合でも、触媒粒子の表面において、シェル部のPtの近傍にTi酸化物が存在するため本発明の効果を得ることができる。

[0037] また、本発明の(N 1) ~ (N 9)のうちのいずれか1に記載の電極用触媒は、

(N 11) 粉末X線回折(XRD)により測定される前記触媒粒子の結晶子サイズの平均値が3~35.0nmであることが好ましい。

結晶子サイズの平均値が3nm以上であると、担体上にコア部となる粒子を形成することがより容易になる傾向が大きくなるので好ましい。更に、結晶子サイズの平均値が35.0nm以下であると、担体上にコア部となる粒子を高分散状態で形成することがより容易になるので好ましい。同様の観点

から、粉末X線回折（XRD）により測定される前記触媒粒子の結晶子サイズの平均値は3～20nmであることがより好ましく、3nm以上20nm未満であることが更に好ましい。

なお、本発明においては、中間シェル部がPtからなり、シェル部がPdからなり、かつ、中間シェル部がPt原子層で1層～2層となる場合、XRDによってPt（220）面のピークがみえないので、コア部のPd（220）面のピーク（又は中間シェル部を有する構成の場合は当該中間シェル部のPd（220）面のピーク）から算出した平均値を触媒粒子の結晶子サイズの平均値としている。

[0038] さらに、本発明は、

（N12）上述の（N1）～（N11）いずれか1に記載の電極用触媒が含有されている、ガス拡散電極形成用組成物を提供する。

本発明のガス拡散電極形成用組成物は、本発明の電極用触媒を含んでいるため、Pt/Pd/C触媒を含むガス拡散電極形成用組成物と比較し、これと同等以上の触媒活性（分極特性）、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できるガス拡散電極を容易に製造することができる。

[0039] また、本発明は、

（N13）上述の（N1）～（N11）いずれか1に記載の電極用触媒が含有されている、又は、上述の（N12）に記載のガス拡散電極形成用組成物を使用して形成されている、ガス拡散電極を提供する。

本発明のガス拡散電極は、本発明の電極用触媒を含んで構成されている。或いは、本発明のガス拡散電極は、本発明のガス拡散電極形成用組成物を使用して形成されている。そのため、Pt/Pd/C触媒を含むガス拡散電極と比較し、これと同等以上の触媒活性（分極特性）、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる構成とすることが容易となる。

[0040] さらに、本発明は、

（N14）上述の（N13）に記載のガス拡散電極が含まれている、膜・電極接合体（MEA）を提供する。

本発明の膜・電極接合体（MEA）は、本発明のガス拡散電極を含んでいるため、Pt/Pd/C触媒をガス拡散電極に含むMEAと比較し、これと同等以上の電池特性、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる構成とすることが容易となる。

[0041] また、本発明は、

（N15）上述の（N14）記載の膜・電極接合体（MEA）が含まれていることを特徴とする燃料電池スタックを提供する。

本発明の燃料電池スタックは、本発明の膜・電極接合体（MEA）を含んでいるため、Pt/Pd/C触媒をガス拡散電極に含むMEAを少なくとも1つ含む燃料電池スタックと比較し、これと同等以上の電池特性、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる構成とすることが容易となる。

発明の効果

[0042] 本発明によれば、Pt/Pd/C触媒と比較し、これと同等以上の触媒活性、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる電極用触媒が提供される。

また、本発明によれば、かかる電極用触媒を含む、ガス拡散電極形成用組成物、ガス拡散電極、膜・電極接合体（MEA）、燃料電池スタックが提供される。

図面の簡単な説明

- [0043] [図1]本発明の電極用触媒の好適な第1実施形態を示す模式断面図である。
[図2]本発明の電極用触媒の好適な第2実施形態を示す模式断面図である。
[図3]本発明の電極用触媒の好適な第3実施形態を示す模式断面図である。
[図4]本発明の電極用触媒の好適な第4実施形態を示す模式断面図である。
[図5]本発明におけるX線光電子分光分析法（XPS）の分析条件を説明するためのXPS装置の概略構成を示す模式図である。
[図6]本発明の燃料電池スタックの好適な一実施形態を示す模式図である。
[図7]実施例で用いた回転ディスク電極を備えた回転ディスク電極測定装置の概略構成を示す模式図である。

[図8]実施例において参照電極REに対して回転ディスク電極WEの電位 (v s RHE) を掃引する「矩形波の電位掃引モード」を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0044] 以下、適宜図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

<電極用触媒>

図1は、本発明の電極用触媒（コアシェル触媒）の好適な第1実施形態を示す模式断面図である。また、図2は、本発明の電極用触媒の好適な第2実施形態を示す模式断面図である。更に、図3は、本発明の電極用触媒の好適な第3実施形態を示す模式断面図である。また、図4は、本発明の電極用触媒の好適な第4実施形態を示す模式断面図である。

[0045] (第1実施形態)

以下、図1を参照しながら本発明の電極用触媒（コアシェル触媒）の第1実施形態主な構成について説明する。

図1に示されるように、第1実施形態の電極用触媒10は、担体2と、担体2上に形成されるいわゆる「コアシェル構造」を有する触媒粒子3を含んでいる。

更に、触媒粒子3は、担体2上に形成されるコア部4と、コア部4上に形成されるシェル部6とを含む、いわゆる「コアシェル構造」を有する。

また、コア部の構成元素（化学組成）と、シェル部6との構成元素（化学組成）は異なる構成となっている。図1に示す電極用触媒10の場合、シェル部6によってコア部4の表面の略全域が被覆された状態となっている。

コア部4にはTi酸化物とPd（0価の金属状態のPd）とが含まれており、シェル部6にはPt（0価の金属状態のPt）が含まれている。この構成（Pt/Pd+TiO_x/C）とすることにより、Ti酸化物がシェル部6のPtの近傍に存在するため、電極用触媒10は、Pt/Pd/C触媒と比較し、これと同等以上の触媒活性（酸素還元活性）、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる。

[0046] (第2実施形態)

以下、図2を参照しながら本発明の電極用触媒の第2実施形態主な構成について説明する。

図1に示した電極用触媒10と比較し、図2に示す第2実施形態の電極用触媒10Aは、コア部4の表面の一部がシェル部6aにより被覆され、コア部4の表面が部分的に露出した状態（例えば、図2に示すコア部4の表面の一部4sが露出した状態）となっている。別の表現をすれば、図2に示す電極用触媒10Aは、コア部4の表面の一部の上にシェル部6aが部分的に形成されている。

このように、本発明の電極用触媒は、本発明の効果を得られる範囲において、コア部の表面の少なくとも一部の上にシェル部が形成されていてもよい。この構成であっても、Ti酸化物がシェル部6aのPtの近傍に存在するため、電極用触媒10Aは、Pt/Pd/C触媒と比較し、これと同等以上の触媒活性、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる。

[0047] 更にこの場合、図2に示すコア部4の表面のコア部露出面4s（XPSにより測定される表面近傍の分析領域）の主成分がTi酸化物であってもよい。すなわち、コア部露出面4s（XPSにより測定される表面近傍の分析領域）の構成成分のうちTi酸化物成分の割合（atom%）が最も高い状態（主成分である状態）であってもよい。この場合でも、触媒粒子3aの表面において、シェル部6aのPtの近傍にTi酸化物が存在する構成となるため本発明の効果を得ることができる。

図2に示した電極用触媒10Aのように、コア部4の表面のコア部露出面4sの主成分がTi酸化物である構成の触媒を調製する手法は特に限定されず公知の手法により調製できる。例えば、PdとTi酸化物を含む粒子（コア部の前駆体となる粒子）にシェル部6aを形成する際に、UPD法を採用することにより、PdとTi酸化物を含む粒子の表面のうちPd（0価の金属状態のPd）が露出している部分にシェル部6aを選択的に形成することができる。

[0048] 本発明者らはカーボン担体にTi酸化物からなる粒子のみを担持させた粉体を用いて検討した結果、Ti酸化物からなる粒子の表面にUPD法ではPdからなる被膜を形成できない条件を見出している。この知見を利用することによりPdとTi酸化物を含む粒子の表面のうちPd（0価の金属状態のPd）が露出している部分にシェル部6aが選択的に形成された構成の電極用触媒（以下、「電極触媒10A1」という）を調製することができる。

なお、電極触媒10A1（電極触媒10Aの変形態様）については、コア部4の表面のうちコア部露出面4sはTi酸化物からなることが好ましく、コア部4の表面のうちコア部露出面4s以外の表面はPd（0価の金属状態のPd）からなることが好ましい。これにより、コア部露出面4s以外の表面にシェル部6aを選択的に形成することがより容易になる。

[0049]（第3実施形態）

以下、図3を参照しながら本発明の電極用触媒の第3実施形態主な構成について説明する。

図1に示した電極用触媒10と比較し、図3に示す第3実施形態の電極用触媒10Bは、コア部4と、シェル部6bとの間に中間シェル部5bが更に配置された構成を有している。

また中間シェル部5bにはPdが含まれている。

このように、コア部4とシェル部6bとの間に、Pd（0価の金属状態のPd）を含む中間シェル部5bを配置する構成とした場合、中間シェル部5b上にシェル部6bを形成する際に、公知のシェル部の形成法、例えば、UPD法を採用することができ、シェル部を中間シェル部5b上に良好な被覆状態で比較的容易に形成できるので好ましい。更に、中間シェル部5bを配置する構成とした場合、Pd（0価の金属状態のPd）を主成分（中間シェル部5bの構成成分の中で0価の金属状態のPdの割合（atom%）が最も高い状態）として含むようにすることが好ましい。同様の観点から、ここで中間シェル部5bはPd（0価の金属状態のPd）のみからなることがより好ましい。

この構成であっても、Ti酸化物がシェル部6bのPtの近傍に存在するため、電極用触媒10Bは、Pt/Pd/C触媒と比較し、これと同等以上の触媒活性、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる。

[0050] (第4実施形態)

以下、図4を参照しながら本発明の電極用触媒の第4実施形態の主な構成について説明する。

図3に示した電極用触媒10Bと比較し、図4に示す電極用触媒10Cは、コア部4の表面の一部の上に中間シェル部(中間シェル部5c、シェル部5d)と、当該中間シェル部を覆うシェル部(シェル部6c、シェル部6d)とが部分的に形成され、コア部4の表面が部分的に露出した状態(例えば、図4に示すコア部4の表面の一部4sが露出した状態)となっている。

より詳しくは、図4に示す電極用触媒10Cの場合、コア部4の表面の一部の上に中間シェル部5cが形成されており、当該中間シェル部5cの表面のほぼ全面を覆うシェル部6cが形成されている。また、コア部4の表面の他の一部の上には中間シェル部5dが形成されており、中間シェル部5dの表面の一部を覆うシェル部6dが形成されている。

[0051] なお、図4に示すように、本発明の効果をえられる範囲において、シェル部6dにより中間シェル部5dの表面の一部が被覆され、中間シェル部5dの表面が部分的に露出した状態(例えば、図4に示す中間シェル部5dの表面の一部5sが露出した状態)であってもよい。

この構成であっても、Ti酸化物がシェル部6cのPtの近傍、シェル部6dのPtの近傍にそれぞれ存在するため、電極用触媒10Cは、Pt/Pd/C触媒と比較し、これと同等以上の触媒活性、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる。

更にこの場合、図4に示すコア部4の表面のコア部露出面4s(XPSにより測定される表面近傍の分析領域)の主成分がTi酸化物であってもよい。すなわち、コア部露出面4s(XPSにより測定される表面近傍の分析領域)の構成成分のうちTi酸化物成分の割合(atom%)が最も高い状態

であってもよい。この場合でも、触媒粒子 3 c の表面において、シェル部 6 c の Pt の近傍に Ti 酸化物が存在する構成となるため本発明の効果を得ることができる。

[0052] 図 4 に示した電極用触媒 10C のように、コア部 4 の表面のコア部露出面 4 s の主成分が Ti 酸化物である構成の触媒を調製する手法は特に限定されず公知の手法により調製できる。例えば、Pd と Ti 酸化物を含む粒子（コア部の前駆体となる粒子）に中間シェル部 5 c、中間シェル部 5 d を形成する際に、UPD 法を採用することにより、Pd と Ti 酸化物を含む粒子の表面のうち Pd（0 価の金属状態の Pd）からなる表面に中間シェル部 5 c、中間シェル部 5 d を選択的に形成することができる。更に、中間シェル部 5 c の表面上にシェル部 6 c を形成する際、中間シェル部 5 d の表面上にシェル部 6 d を形成する際にも、UPD 法を採用することにより、中間シェル部 5 c の表面にシェル部 6 c を、中間シェル部 5 d の表面上にシェル部 6 d をそれぞれ選択的に形成することができる。

[0053] 本発明者らはカーボン担体に Ti 酸化物からなる粒子のみを担持させた粉体を用いて検討した結果、Ti 酸化物からなる粒子の表面に UPD 法では Pd からなる被膜を形成できない条件を見出している。この知見を利用することにより中間シェル部 5 c の表面にシェル部 6 c が選択的に形成された構成の電極用触媒（以下、「電極用触媒 10C1」という調製することができる。

。なお、電極触媒 10C1（電極触媒 10C の変形態様）については、コア部 4 の表面のうちコア部露出面 4 s は Ti 酸化物からなることが好ましく、コア部 4 の表面のうちコア部露出面 4 s 以外の表面は Pd（0 価の金属状態の Pd）からなることが好ましい。これにより、コア部露出面 4 s 以外の表面に中間シェル部 5 c、中間シェル部 5 d を選択的に形成することがより容易になる。

[0054] ここで、図 4 に示した電極用触媒 10C のうち、上述した電極触媒 10C1 の構成の場合、コア部 4 の表面のうちコア部露出面 4 s 以外の Pd（0 価

の金属状態のPd)を主成分とする面上に、Pd(0価の金属状態のPd)を主成分とする中間シェル部5c、Pd(0価の金属状態のPd)を主成分とする中間シェル部5dが形成された状態となる。そのため、電極触媒10C1においては、コア部4と中間シェル部5cとの接触面の化学組成、コア部4と中間シェル部5dの化学組成がほぼ同一となるのでコア部4と中間シェル部5c(又は中間シェル部5d)は外見上一体化して見えることになる。すなわち、電極触媒10C1は先に述べた電極触媒10A1(第2実施形態の電極触媒10Aの変形態様)と外見上ほぼ同一の構成となる。なお、Pd(0価の金属状態のPd)を主成分とする中間シェル部5cとは、中間シェル部5cの構成成分の中で0価の金属状態のPdの割合(atom%)が最も高い状態をいう。Pd(0価の金属状態のPd)を主成分とする中間シェル部5dとは、中間シェル部5dの構成成分の中で0価の金属状態のPdの割合(atom%)が最も高い状態をいう。

[0055] (第1実施形態～第4実施形態に共通の特徴)

以下、図1に示した電極用触媒10、図2に示した電極用触媒10A、図3に示した電極用触媒10B、及び、図4に示した電極用触媒10Cについて、共通の特徴を説明する。

シェル部6(6a、6b、6c)は良好な触媒活性(水素酸化活性又は酸素還元活性)を容易に得る観点から、Pt(0価の金属状態のPt)のみからなることが好ましい。

また、本発明の効果をより確実に得る観点から、コア部4に含まれる「Ti酸化物」は、化学的に安定性の高いTiO₂であることが好ましい。

[0056] 更に、先に述べたように、電極用触媒10、10A、10B、10Cは、本発明の効果をより確実に得る観点から以下の条件を満たしていることが好ましい。

即ち、電極用触媒10、10A、10B、10Cは、X線光電子分光分析法(XPS)で表面近傍を分析した場合、表面近傍の分析領域における、Pt(0価の金属状態のPt)の割合 R_{1Pt} (atom%)と、Pd(0価の

金属状態のPt)の割合 R_{1Pt} (atom%)と、Ti酸化物に由来するTiの割合 R_{1Ti} (atom%)とが、下記式(1)の条件を満たしていることが好ましい。

$$0.15 \leq \{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Pd} + R_{1Ti})\} \leq 0.75 \dots (1)$$

本発明者らは、電極用触媒10、10A、10B、10Cの触媒粒子3、3a、3b、3cの表面近傍の分析領域の化学組成を上記(1)式の条件を満たす構成(Ti酸化物の割合が比較的高い構成)とすることにより、本発明の効果がより確実に得られるようになることを見出した。

[0057] 詳細なメカニズムは十分に解明されていないが、本発明者らは、触媒粒子3、3a、3b、3cの表面又は表面近傍に上記(1)式を満たすTi酸化物が存在することにより、触媒粒子3、3a、3b、3cのシェル部6、6a、6b、6c、6dのPt上での酸素の還元反応が促進されていると推察している。例えば、Ti酸化物がシェル部のPtの近傍に存在することにより、Pt上での酸素の還元反応により生成する生成水が当該Pt上から速やかにTi酸化物の側に移動できるようになり酸素の還元反応が促進されていると推察している。

ここで、 $\{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Pd} + R_{1Ti})\}$ の値は、Pt/Pd/Cに比較して、触媒活性(特に、後述の初期のPt質量活性)をより確実に向上させる観点からは、0.15~0.50であることが好ましく、0.25~0.50であることがより好ましく、0.35~0.50であることが更に好ましい。

更に、 $\{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Pd} + R_{1Ti})\}$ の値は、Pt/Pd/Cに比較して、耐久性(特に、後述の耐久性評価における「評価試験前の初期のECSA」に対する「評価試験後のECSA」の維持率)をより確実に向上させる観点からは、0.15~0.50であることが好ましく、0.15~0.40であることがより好ましい。

[0058] また、X線光電子分光分析法(XPS)は、以下の分析条件(A1)~(

A5) で実施されるものとする。

(A1) X線源：単色化 $A1K\alpha$

(A2) 光電子取出確度： $\theta = 75^\circ$

(A3) 帯電補正：C1sピークエネルギーを284.8eVとして補正

(A4) 分析領域：200 μm

(A5) 分析時チャンバ圧力：約 $1 \times 10^{-6} \text{Pa}$

ここで、(A2)の光電子取出確度 θ は、図5に示すように、エックス線源32から放射されたX線が、試料ステージ34上にセットされた試料へ照射され、当該試料から放射される光電子を分光器36で受光するときの角度 θ である。すなわち、光電子取出確度 θ は、分光器36の受光軸と試料ステージ34の試料の層の面との角度に該当する。

[0059] 更に、先に述べたように、電極用触媒10、10A、10B、10Cは、本発明の効果をより確実に得る観点から以下の条件を満たしていることが好ましい。

即ち、電極用触媒10、10A、10B、10Cは、X線光電子分光分析法(XPS)で表面近傍を分析した場合、表面近傍の分析領域における、Pt(0価の金属状態のPt)の割合 $R1_{Pt}$ (atom%)と、Ti酸化物に由来するTiの割合 $R1_{Ti}$ (atom%)とが、下記式(2)の条件を満たしていることが好ましい。

$$0.25 \leq \{R1_{Ti} / (R1_{Pt} + R1_{Ti})\} \leq 0.80 \dots (2)$$

本発明者らは、電極用触媒10、10A、10B、10Cの触媒粒子3、3a、3b、3cの表面近傍の分析領域の化学組成を上記(2)式の条件を満たす構成(Ptに対しTi酸化物の割合が比較的高い構成)とすることにより、本発明の効果がより確実に得られるようになることを見出した。

[0060] 詳細なメカニズムは十分に解明されていないが、本発明者らは、触媒粒子3、3a、3b、3cの表面又は表面近傍に上記(2)式を満たすTi酸化物が存在することにより、触媒粒子3、3a、3b、3cのシェル部のPt上での酸素の還元反応が促進されていると推察している。例えば、Ti酸化

物がシェル部6、6a、6b、6c、6dのPtの近傍に存在することにより、Pt上での酸素の還元反応により生成する生成水が当該Pt上から速やかにTi酸化物の側に移動できるようになり酸素の還元反応が促進されると推察している。

ここで、 $\{R_{1Pt} / (R_{1Pt} + R_{1Ti})\}$ の値は、Pt/Pd/Cに比較して、触媒活性（特に、後述の初期のPt質量活性）をより確実に向上させる観点からは、0.25～0.60であることが好ましく、0.35～0.60であることがより好ましく、0.50～0.60であることが更に好ましい。

また、 $\{R_{1Pt} / (R_{1Pt} + R_{1Ti})\}$ の値は、耐久性（特に、後述の耐久性評価における「評価試験前の初期のECSA」に対する「評価試験後のECSA」の維持率）をより確実に向上させる観点からは、0.25～0.60であることが好ましく、0.25～0.55であることがより好ましい。

なお、(2)式におけるXPSも先に述べた(A1)～(A6)条件で測定される。

[0061] また、電極用触媒10、10A、10B、10Cは、式(1)又は式(2)における R_{1Pt} が19atom%以上であることが好ましい。

これにより、電極用触媒10、10A、10B、10Cの表面において触媒活性の高いPt(0価の金属状態のPt)からなる部分の割合を十分に確保でき、本発明の効果をより確実に得ることができる。更に同様の観点から、 R_{1Pt} は、30atom%以上であることがより好ましく、30atom%～47atom%であることが更に好ましい。

[0062] 更に、電極用触媒10、10A、10B、10Cは、式(1)におけるPd(0価の金属状態のPd)の割合 R_{1Pd} が36atom%以下であることが好ましい。これにより、電極用触媒10、10A、10B、10Cの表面においてPd(0価の金属状態のPd)からなる部分の割合が減る傾向が大きくなり、Pdの溶出がより確実に抑制できるようになる。そのため、耐久

性（特に、後述の耐久性評価における「評価試験前の初期のECSA」に対する「評価試験後のECSA」の維持率）がより向上するなど、本発明の効果がより確実に得られるようになる。

また、シェル部のPt部分の触媒活性を十分に得る観点からコア部に十分なPdが含有されていることが好ましく、この観点からR_{1Pd}は9atom%~36atom%であることがより好ましく、17atom%~36atom%であることが更に好ましい。

[0063] 更に、本発明の効果をより確実に得る観点から、電極用触媒10、10A、10B、10Cは、式(1)又は式(2)におけるR_{1Ti}が18atom%~71atom%であることが好ましい。更に、同様の観点から、R_{1Ti}は18atom%~50atom%であることが更に好ましい。

[0064] また、電極用触媒10、10A、10B、10Cは、ICP発光分析により測定されるTi酸化物に由来するTiの担持率L_{Ti}(wt%)が4.7wt%以上であることが好ましい。このように電極用触媒10、10A、10B、10Cを構成することにより、コア部のPd使用量を低減することができ、低コスト化により容易に寄与することができるようになる。一方、触媒粒子3、3a、3b、3cの電子電導性を容易に確保する観点からは、Tiの担持率L_{Ti}(wt%)は9.5wt%以下であることが好ましく、9.0wt%以下であることがより好ましい。

[0065] 更に、電極用触媒10、10A、10B、10Cは、ICP発光分析により測定されるPt担持率L_{Pt}(wt%)と、Pd担持率L_{Pd}(wt%)とが下記式(3)の条件を満たしていることが好ましい。

$$L_{Pt}/L_{Pd} \geq 0.30 \dots (3)$$

上記(3)式をさらに満たすように電極用触媒10、10A、10B、10Cを構成することにより、コア部のPdの使用量が低減できるようになるため、より低コスト化に寄与することができるようになる。

[0066] また、電極用触媒10、10A、10B、10Cは、粉末X線回折(XRD)により測定される触媒粒子3、3a、3b、3cの結晶子サイズの平均

値が3～35.0nmであることが好ましい。

結晶子サイズの平均値が3nm以上であると、担体上にコア部4となる粒子を形成することがより容易になる傾向が大きくなるので好ましい。更に、結晶子サイズの平均値が35.0nm以下であると、担体上にコア部となる粒子を高分散状態で形成することがより容易になるので好ましい。同様の観点から、粉末X線回折(XRD)により測定される前記触媒粒子の結晶子サイズの平均値は3～20nmであることがより好ましく、3nm以上20nm未満であることが更に好ましい。

[0067] シェル部6、6a、6b、6c、6dの厚さについては、電極用触媒の設計思想によって好ましい範囲が適宜設定される。また、中間シェル部5b、5c、5dの厚さについても、電極用触媒の設計思想によって好ましい範囲が適宜設定される。

例えば、シェル部6、6a、6b、6c、6dを構成するPtの使用量を最小限にすることを意図している場合には、1原子で構成される層(1原子層)であることが好ましく、この場合には、シェル部6、6a、6b、6c、6dの厚さは、当該シェル部6、6a、6b、6c、6dを構成する金属元素が1種類の場合には、この金属元素の1原子の直径(球形近似した場合)の2倍に相当する厚さであることが好ましい。

[0068] また、当該シェル部6、6a、6b、6c、6dを構成する金属元素が2種類以上の場合には、1原子で構成される層(2種類以上の原子がコア部4の表面に並置されて形成される1原子層)に相当する厚さであることが好ましい。

また、例えば、シェル部6、6a、6b、6c、6dの厚さをより大きくすることにより耐久性の向上を図る場合には、1～5nmが好ましく、2～10nmがより好ましい。

[0069] シェル部6、6a、6b、6c、6dは、Pt(0価の金属状態のPt)が含まれている。本発明の効果をより確実に得る観点、製造容易性などの観点から、シェル部6、6a、6b、6c、6dは、Pt(0価の金属状態の

P t) を主成分 (好ましくは 50 wt % 以上、より好ましくは 80 wt % 以上、更にこのましくは 90 wt % 以上) として構成されていることが好ましく、P t (0 価の金属状態の P t) から構成されていることがより好ましい。

なお、本発明において「平均粒子径」とは、電子顕微鏡写真観察による、任意の数粒子群からなる粒子の直径の平均値のことをいう。

[0070] 中間シェル部 5 b、5 c、5 d の厚さは、シェル部 6 の厚さ以下であることが好ましい。これにより、P d の使用量を低減でき、電極触媒として使用される場合の P d の溶出量も低減できるので好ましい。

中間シェル部 5 b、5 c、5 d は、P d (0 価の金属状態の P d) が含まれている。本発明の効果をより確実に得る観点、製造容易性などの観点から、中間シェル部 5 は、P d (0 価の金属状態の P d) を主成分 (好ましくは 50 wt % 以上、より好ましくは 80 wt % 以上、更にこのましくは 90 wt % 以上) として構成されていることが好ましく、P d (0 価の金属状態の P d) から構成されていることがより好ましい。

[0071] 担体 2 は、コア部 4 とシェル部 6、6 a、6 b、6 c、6 d と中間シェル部 5 b、5 c、5 d とからなる複合体を担持することができ、かつ表面積の大きいものであれば特に制限されない。

さらに、担体 2 は、電極用触媒 10、10 A、10 B、10 C を含んだガス拡散電極形成用組成物中で良好な分散性を有し、優れた導電性を有するものであることが好ましい。

[0072] 担体 2 は、グラッシーカーボン (GC)、ファインカーボン、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、活性炭、活性炭の粉砕物、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の炭素系材料や酸化物等のガラス系あるいはセラミックス系材料などから適宜採択することができる。

これらの中で、コア部 4 との吸着性及び担体 2 が有する BET 比表面積の観点から、炭素系材料が好ましい。

更に、炭素系材料としては、導電性カーボンが好ましく、特に、導電性力

ーボンとしては、導電性カーボンブラックが好ましい。

導電性カーボンブラックとしては、商品名「ケッチェンブラック EC 300 J」、「ケッチェンブラック EC 600」、「カーボン EPC」等（ライオン化学株式会社製）を例示することができる。

[0073] コア部4は、Ti酸化物とPd（0価の金属状態のPd）が含まれている構成であれば特に限定されない。電極用触媒10、10A、10B、10Cを構成した場合に、式（1）、式（2）、式（3）などの先に述べた好適条件を満たすものであることが好ましい。

[0074] （変形態様）

以上、本発明の電極用触媒の好適な実施形態について説明したが、本発明の電極用触媒はこれらに限定されるものではない。

例えば、本発明の電極用触媒は、本発明の効果を得られる範囲において、図1に示した電極用触媒10、図2に示した電極用触媒10A、図3に示した電極用触媒10B、及び、図4に示した電極用触媒10Cのうちの少なくとも2種が混在した状態であってもよい（図示せず）。

また、本発明においては、本発明の効果を得られる範囲において、図4に示した第4実施形態の電極用触媒10Cのように、同一のコア部4に対し、シェル部6cとシェル部6dとが混在した状態であってもよい。また、本発明の電極用触媒は、本発明の効果を得られる範囲において、同一のコア部4に対し図4に示したシェル部6cのみが形成された状態であってもよく、同一のコア部4に対し図4に示したシェル部6dのみが形成された状態であってもよい。

[0075] また、本発明の効果を得られる範囲において、電極用触媒1には、担体2上に、上述の電極用触媒10、電極用触媒10A、電極用触媒10B、及び、電極用触媒10Cのうちの少なくとも1種に加えて、「シェル部6（6a、6b、6c、6d）に被覆されていないコア部4のみの粒子」が担持された状態が含まれていてもよい（図示せず）。

更に、本発明の効果を得られる範囲において、電極用触媒1には、上述の

電極用触媒 10、電極用触媒 10A、電極用触媒 10B、及び、電極用触媒 10Cのうちの少なくとも1種に加えて「シェル部6（6a、6b、6c、6d）の構成元素のみからなる粒子」がコア部4に接触していない状態で担持された状態が含まれていてもよい（図示せず）。

また、本発明の効果をえられる範囲において、電極用触媒1には、上述の電極用触媒10、電極用触媒10A、電極用触媒10B、及び、電極用触媒10Cのうちの少なくとも1種に加えて「シェル部6（6a、6b、6c、6d）に被覆されていないコア部4のみの粒子」と、「シェル部6（6a、6b、6c、6d）の構成元素のみからなる粒子」とが、それぞれ独立に担持された状態が含まれていてもよい（図示せず）。

[0076] <電極用触媒10、10Aの製造方法>

電極用触媒10、10Aの製造方法は、Pdと、Ti酸化物とを含むコア粒子を担体上に形成する「コア粒子形成工程」と、コア粒子形成工程を経て得られるコア粒子の表面の少なくとも一部にシェル部6、6aを形成する「シェル部形成工程」とを含む構成を有する。

[0077] 電極用触媒10、10Aは、触媒粒子3、3aを構成するコア部4、シェル部6、6aを担体2に順次担持させることより製造される。

電極用触媒10、10Aの製造方法は、担体2に触媒粒子3、3aを担持させることができる方法であれば、特に制限されるものではない。

例えば、担体2に触媒成分を含有する溶液を接触させ、担体2に触媒成分を含浸させる含浸法、触媒成分を含有する溶液に還元剤を投入して行う液相還元法、アンダーポテンシャル析出法（UPD法）等の電気化学的析出法、化学還元法、吸着水素による還元析出法、合金触媒の表面浸出法、置換めっき法、スパッタリング法、真空蒸着法等を採用した製造方法を例示することができる。

[0078] 「コア粒子形成工程」においては、式（1）、（2）、（3）など先に述べた好適条件を満たすように、上述の公知の手法を組み合わせるなどして、原料、原料の配合比、合成反応の反応条件などを調整することが好ましい。

また、「シェル部形成工程」においても、式（１）、（２）、（３）など先に述べた好適条件を満たすように、上述の公知の手法を組み合わせるなどして、原料、その配合比、合成反応条件などを調整することが好ましい。

[0079] なお、電極用触媒 10、10A を、式（１）、（２）、（３）など先に述べた好適条件を満たすように構成する方法としては、例えば、生成物（触媒）の化学組成や構造を各種の公知の分析手法を用いて分析し、得られる分析結果を製造プロセスにフィードバックし、選択する原料、その原料の配合比、選択する合成反応、その合成反応の反応条件などを調製・変更する方法などがあげられる。

[0080] <電極用触媒 10B、10C の製造方法>

電極用触媒 10B、10C の製造方法は、Pd と、Ti 酸化物とを含むコア粒子を担体上に形成する「コア粒子形成工程」と、コア粒子形成工程を経て得られるコア粒子の表面の少なくとも一部に中間シェル部 5b（又は 5c、5d）を形成する「中間シェル部形成工程」と、中間シェル部形成工程を経て得られる粒子の表面の少なくとも一部にシェル部 6（6a、6b、6c、6d）を形成する「シェル部形成工程」とを含む構成を有する。

[0081] 電極用触媒 10B、10C は、触媒粒子 3b、3c を構成するコア部 4、中間シェル部 5b、5c、5d、シェル部 6b、6c、6d を担体 2 に順次担持させることにより製造される。

電極用触媒 10B、10C の製造方法は、担体 2 に触媒粒子 3b、3c を担持させることができる方法であれば、特に制限されるものではない。

例えば、担体 2 に触媒成分を含有する溶液を接触させ、担体 2 に触媒成分を含浸させる含浸法、触媒成分を含有する溶液に還元剤を投入して行う液相還元法、アンダーポテンシャル析出法（UPD 法）等の電気化学的析出法、化学還元法、吸着水素による還元析出法、合金触媒の表面浸出法、置換めっき法、スパッタリング法、真空蒸着法等を採用した製造方法を例示することができる。

[0082] 「コア粒子形成工程」においては式（１）、（２）、（３）など先に述べ

た好適条件を満たすように、上述の公知の手法を組み合わせるなどして、原料、原料の配合比、合成反応の反応条件などを調整することが好ましい。

また、「中間シェル部形成工程」、においても、式（１）、（２）、（３）など先に述べた好適条件を満たすように、上述の公知の手法を組み合わせるなどして、原料、その配合比、合成反応条件などを調整することが好ましい。

更に、「シェル部形成工程」においても、式（１）、（２）、（３）など先に述べた好適条件を満たすように、上述の公知の手法を組み合わせるなどして、原料、その配合比、合成反応条件などを調整することが好ましい。

[0083] なお、電極用触媒 10B、10C を式（１）、（２）、（３）など先に述べた好適条件を満たすように構成する方法としては、例えば、生成物（触媒）の化学組成や構造を各種の公知の分析手法を用いて分析し、得られる分析結果を製造プロセスにフィードバックし、選択する原料、その原料の配合比、選択する合成反応、その合成反応の反応条件などを調製・変更する方法などがあげられる。

[0084] <燃料電池セルの構造>

図 6 は本発明の電極用触媒を含むガス拡散電極形成用組成物、このガス拡散電極形成用組成物を用いて製造されたガス拡散電極、このガス拡散電極を備えた膜・電極接合体（Membrane Electrode Assembly：以下、必要に応じて「MEA」と略する）、及びこのMEAを備えた燃料電池スタックの好適な一実施形態を示す模式図である。

図 6 に示された燃料電池スタック 40 は、MEA 42 を一単位セルとし、この一単位セルを複数積み重ねた構成を有している。

[0085] 更に、燃料電池スタック 40 は、ガス拡散電極であるアノード 43 と、ガス拡散電極であるカソード 44 と、これらの電極の間に配置される電解質膜 45 と、を備えたMEA 42 を有している。

また、燃料電池スタック 40 は、このMEA 42 がセパレータ 46 及びセパレータ 48 により挟持された構成を有している。

[0086] 以下、本発明の電極用触媒を含む燃料電池スタック40の部材である、ガス拡散電極形成用組成物、ガス拡散電極であるアノード43及びカソード44、並びにMEA42について説明する。

[0087] <ガス拡散電極形成用組成物>

本発明の電極用触媒をいわゆる触媒インク成分として用い、本発明のガス拡散電極形成用組成物とすることができる。

本発明のガス拡散電極形成用組成物は、本発明の電極用触媒が含有されていることを特徴とする。

ガス拡散電極形成用組成物は上記電極用触媒とイオノマー溶液を主要成分とする。イオノマー溶液の組成は特に限定されない。例えば、イオノマー溶液には、水素イオン伝導性を有する高分子電解質と水とアルコールとが含有されていてもよい。

[0088] イオノマー溶液に含有される高分子電解質は、特に制限されるものではない。例えば、高分子電解質は、公知のスルホン酸基、カルボン酸基を有するパーフルオロカーボン樹脂を例示することができる。容易に入手可能な水素イオン伝導性を有する高分子電解質としては、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）を例示することができる。

[0089] ガス拡散電極形成用組成物は、電極用触媒、イオノマー溶液を混合し、粉碎、攪拌することにより作製することができる。

ガス拡散電極形成用組成物の作製は、ボールミル、超音波分散機等の粉碎混合機を使用して調製することができる。粉碎混合機を操作する際の粉碎条件及び攪拌条件は、ガス拡散電極形成用組成物の態様に応じて適宜設定することができる。

ガス拡散電極形成用組成物に含まれる電極用触媒、水、アルコール、水素イオン伝導性を有する高分子電解質の各組成は、電極用触媒の分散状態が良好であり、かつ電極用触媒をガス拡散電極の触媒層全体に広く行き渡らせることができ、燃料電池が備える発電性能を向上させることができるように適

宜設定される。

[0090] <ガス拡散電極>

ガス拡散電極であるアノード43は、ガス拡散層43aと、ガス拡散層43aの電解質膜45側の面に形成された触媒層43bとを備えた構成を有している。

カソード44もアノード43と同様にガス拡散層（図示せず）と、ガス拡散層の電解質膜45側の面に形成された触媒層（図示せず）とを備えた構成を有している。

本発明の電極用触媒は、アノード43及びカソード44のうちの少なくとも一方の触媒層に含有されていればよい。更に、アノード43及びカソード44の両方の触媒層に含有されていることが好ましい。

なお、本発明のガス拡散電極は、アノードとして用いることができ、カソードとしても用いることができる。

本発明に係るガス拡散電極（アノード43及び/又はカソード44）は、本発明の電極用触媒を含んで構成されているため、Pt/Pd/C触媒を含むガス拡散電極と比較し、これと同等以上の触媒活性（分極特性）、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる構成とすることが容易となる。

[0091] （電極用触媒層）

触媒層43bは、アノード43において、ガス拡散層43aから送られた水素ガスが触媒層43bに含まれている電極用触媒10の作用により水素イオンに解離する化学反応が行われる層である。また、触媒層43bは、カソード44において、ガス拡散層43aから送られた空気（酸素ガス）とアノード43から電解質膜中を移動してきた水素イオンが触媒層43bに含まれている電極用触媒10の作用により結合する化学反応が行われる層である。

触媒層43bは、上記ガス拡散電極形成用組成物を用いて形成されている。触媒層43bは、電極用触媒10とガス拡散層43aから送られた水素ガス又は空気（酸素ガス）との反応を十分に行わせることができるように大きい表面積を有していることが好ましい。また、触媒層43bは、全体に亘っ

て均一な厚みを有するように形成されていることが好ましい。触媒層43bの厚みは、適宜調整すればよく、制限されるものではないが、2~200 μ mであることが好ましい。

[0092] (ガス拡散層)

ガス拡散電極であるアノード43、ガス拡散電極であるカソード44が備えているガス拡散層は、燃料電池スタック40の外部より、セパレータ46とアノード43との間に形成されているガス流路に導入される水素ガス、セパレータ48とカソード44との間に形成されているガス流路に導入される空気(酸素ガス)をそれぞれの触媒層に拡散するために設けられている層である。

また、ガス拡散層は、触媒層を支持して、ガス拡散電極の表面に固定化する役割を有している。

[0093] ガス拡散層は、水素ガス又は空気(酸素ガス)を良好に通過させて触媒層に到達させる機能・構造を有している。このため、ガス拡散層は撥水性を有していることが好ましい。例えば、ガス拡散層は、ポリエチレンテレフタレート(PTFE)等の撥水成分を有している。

[0094] ガス拡散層に用いることができる部材は、特に制限されるものではなく、燃料電池用電極のガス拡散層に用いられている公知の部材を用いることができる。例えば、カーボンペーパー、カーボンペーパーを主原料とし、その任意成分としてカーボン粉末、イオン交換水、バインダーとしてポリエチレンテレフタレートディスパージョンからなる副原料をカーボンペーパーに塗布したものが挙げられる。

ガス拡散電極であるアノード43、ガス拡散電極であるカソード44は、ガス拡散層、触媒層との間に中間層(図示せず)を備えていてもよい。

[0095] (ガス拡散電極の製造方法)

ガス拡散電極の製造方法について説明する。本発明のガス拡散電極は本発明の電極用触媒を触媒層の構成成分となるように製造されていればよく、製造方法は特に限定されず公知の製造方法を採用することができる。

例えば、ガス拡散電極は、電極用触媒と水素イオン伝導性を有する高分子電解質と、イオノマーとを含有するガス拡散電極形成用組成物をガス拡散層に塗布する工程と、このガス拡散電極形成用組成物が塗布されたガス拡散層を乾燥させ、触媒層を形成させる工程とを経て製造してもよい。

[0096] <膜・電極接合体 (MEA)>

図6に示す本発明のMEAの好適な一実施形態であるMEA42は、アノード43と、カソード44と、電解質膜45とを備えた構成を有している。MEA42は、アノード43及びカソード44のうちの少なくとも一方に本発明の電極用触媒が含有されたガス拡散電極を備えた構成を有している。

MEA42は、本発明に係るガス拡散電極を含んでいるため、Pt/Pd/C触媒をガス拡散電極に含むMEAと比較し、これと同等以上の電池特性、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる構成とすることが容易となる。

MEA42は、アノード43、電解質300及びカソード44をこの順序により積層した後、圧着することにより製造することができる。

[0097] <燃料電池スタック>

図6に示す本発明の燃料電池スタックの好適な一実施形態である燃料電池スタック40は、MEA42のアノード43の外側にセパレータ46が配置され、カソード44の外側にセパレータ48が配置された構成を一単位セル（単電池）とし、この一単位セル（単電池）を1個のみとする構成、又は、2個以上集積させた構成（図示せず）を有している。

この燃料電池スタック40は、本発明に係るMEA42を含んでいるため、Pt/Pd/C触媒をガス拡散電極に含むMEAを少なくとも1つ含む燃料電池スタックと比較し、これと同等以上の電池特性、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる構成とすることが容易となる。

なお、燃料電池スタック40に周辺機器を取り付け、組み立てることにより、燃料電池システムが完成する。

実施例

[0098] 以下、実施例により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。

[0099] (I) 実施例及び比較例の電極用触媒の準備

(実施例1)

<電極用触媒の製造>

[0100] [Pd/Pd+TiO₂/C上にPtからなるシェル部を形成した「Pt/Pd/Pd+TiO₂/C」粉末]

下記の「Pd/Pd+TiO₂/C」粉末の粒子のPd上にPtからなるシェル部が形成された「Pt/Pd/Pd+TiO₂/C」粉末 {商品名「NE-H122T10-BBD-E」、N.E.CHEMCAT社製} を実施例1の電極触媒として製造した。

このPt/Pd/Pd+TiO₂/C粉末は、下記のPd/Pd+TiO₂/C粉末に対し、UPD法の条件を調整して、その表面のうちPd (0価の金属状態のPd) からなる中間層に選択的にPtからなるシェル部を形成した粉末である。本発明者らは、図4に示した第4実施形態の電極用触媒10Cの変形態様である電極用触媒10C1の構成を有していると推察している。なお、電極用触媒10C1は、図2に示した第2実施形態の電極触媒10Aの変形態様である電極用触媒10A1と外見上ほぼ同一の構成となる。

[0101] [Pd+TiO₂/C上にPdからなる中間シェル部を形成した「Pd/Pd+TiO₂/C」粉末]

下記の「Pd+TiO₂/C」粉末の粒子の表面上にPdからなる中間シェル部が形成された「Pd/Pd+TiO₂/C」粉末 {商品名「NE-H022T0-BD-E」、N.E.CHEMCAT社製} を用意した。

このPd/Pd+TiO₂/C粉末は、下記のPd+TiO₂/C粉末に対し、UPD法の条件を調整して、その表面のうちPdからなる部分 (TiO₂のからなる部分以外の部分) に選択的にPdからなる中間層を形成した粉末である。本発明者らは、図4に示した第4実施形態の電極用触媒10Cの変形態様である電極用触媒10C1においてシェル部6c、6dが形成される

前の前駆体粒子の構成を有していると推察している。

[0102] [コア粒子担持カーボン「Pd+TiO₂/C」粉末]

PdとTi酸化物(TiO₂)とからなるコア粒子がカーボンブラック粉末上に担持されたPd+TiO₂/C粉末{商品名「NE-H002TO-D-E」、N.E.CHEMCAT社製}を用意した。

このPd+TiO₂/C粉末は、市販のカーボンブラック粉末(比表面積750~850m²/g)と、市販のTi化合物と、Pd化合物とを含む粉末を、還元雰囲気下で熱処理して調製したものである。

また、XRD、XPSを使用した分析結果より、このPd+TiO₂/C粉末のコア粒子はPdとTi酸化物(TiO₂)から構成されていることが確認された。

[0103] <X線光電子分光分析(XPS:X-ray photoelectron spectroscopy)による電極用触媒の表面分析>

実施例1の電極用触媒についてXPSによる表面分析を実施し、Ptの割合R_{1Pt}(atom%)と、Pdの割合R_{1Pd}(atom%)と、TiO₂に由来するTiの割合R_{1Ti}(atom%)を測定した。

具体的には、XPS装置として「Quanter SXM」(アルバック・ファイ社製)を使用し、以下の分析条件で実施した。

(A1) X線源: 単色化AlK α

(A2) 光電子取出確度: $\theta = 75^\circ$ (図3参照)

(A3) 帯電補正: C1sピークエネルギーを284.8eVとして補正

(A4) 分析領域: 200 μ m

(A5) 分析時のチャンバ圧力: 約 1×10^{-6} Pa

(A6) 測定深さ(脱出深さ): 約5nm以下

分析結果を表1に示す。なお、表1に示すPtの割合R_{1Pt}(atom%)、Pdの割合R_{1Pd}(atom%)、および、TiO₂に由来するTiの割合R_{1Ti}(atom%)、については、これらの3成分で100%となるように算出した。すなわち、電極用触媒の表面近傍の分析領域において、Pt

、Pd及びTiO₂の他に検出される炭素の割合 (atom%) は計算から外した数値となる。

[0104] <担持率の測定 (ICP分析)>

実施例1の電極用触媒について、Pt担持率 L_{Pt} (wt%) と、Pd担持率 L_{Pd} (wt%)、Tiの担持率 L_{Ti} (wt%) を以下の方法で測定した。

実施例1の電極用触媒を王水に浸し、金属を溶解させた。次に、王水から不溶成分のカーボンを除去した。次に、カーボンを除いた王水をICP分析した。

ICP分析の結果を表1に示す。

[0105] <電極用触媒の表面観察・構造観察>

実施例1の電極用触媒について、STEM-HAADF像、EDS elemental mapping 像を確認した結果、PdとTiO₂とからなるコア部の粒子の表面の少なくとも一部に、Ptからなるシェル部の層が形成されたコアシェル構造を有する触媒粒子が導電性カーボン担体に担持されている構成を有していることが確認できた。

[0106] (実施例2～実施例7)

表1に示した電極用触媒の表面のXPS分析結果 (R_{1Pt} 、 R_{1Pd} 、 R_{1Ti})、触媒粒子全体のICP分析結果 (L_{Pt} 、 L_{Pd} 、 L_{Ti})、触媒粒子の表面のXPS分析結果 $\{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Pd} + R_{1Ti})\}$ 、又は $\{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Ti})\}$ を有するように原料の仕込み量、反応条件等を微調整したこと以外は同様の調製条件、同一の原料を使用して、実施例2～実施例7の電極用触媒を製造した。

また、XPS分析、ICP分析も実施例1と同一の条件で実施した。

更に、実施例2～7の電極用触媒についても、STEM-HAADF 像、EDS elemental mapping 像を確認した結果、PdとTiO₂とからなるコア部の粒子の表面の少なくとも一部に、Ptからなるシェル部の層が形成されたコアシェル構造を有する触媒粒子が導電性カーボン担体に担持されている構成を有していることが確認できた。

[0107] (比較例1)

＜電極用触媒の製造＞

[Pd/C上にPtからなるシェル部を形成した「Pt/Pd/C」粉末]

下記の「Pd/C」粉末の粒子のPd上にPtからなるシェル部が形成された「Pt/Pd/C」粉末 {商品名「NE-H1210-BD-E」、N. E. CHEM CAT社製} を比較例1の電極触媒として用意した。

このPt/Pd/C粉末は、下記のPd/C粉末に対し、UPD法の条件を調整して、Pd粒子の表面にPtからなるシェル部を形成した粉末である。

[コア粒子担持カーボン「Pd/C」粉末]

Pdからなるコア粒子がカーボンブラック粉末上に担持されたPd/C粉末 {商品名「NE-H0200-D-E」、N. E. CHEM CAT社製} を用意した。

このPd/C粉末は、以下のようにして調製したものである。まず、市販のカーボンブラック粉末（比表面積750～850m²/g）と、テトラクロロパラジウム（II）酸ナトリウムと、水との混合液を調製し、これに還元剤を添加して得られる液中でパラジウムイオンを還元処理してカーボンブラック粉末にPd粒子が担持された粉末を得た。次に、カーボンブラック粉末にPd粒子が担持された粉末に対し、実施例1のコア粒子担持カーボン「Pd+TiO₂/C」粉末を調製した場合と同様の還元雰囲気下における熱処理を施し、このPd/C粉末を得た。

この比較例1の電極用触媒についても実施例1の電極触媒と同一の条件でXPS分析、ICP分析を実施した。その結果を表1に示す。

また、比較例1の電極用触媒についても、STEM-HAADF像、EDS elemental mapping像を確認した結果、Pdからなるコア部の粒子の表面の少なくとも1部に、Ptからなるシェル部の層が形成されたコアシェル構造を有する触媒粒子が導電性カーボン担体に担持されている構成を有していることが確認できた。

[0108] (I I) ガス拡散電極形成用組成物の製造

実施例1～実施例7、比較例1の電極用触媒の粉末を約8.0mg秤取り、超純水2.5mLとともにサンプル瓶に入れて超音波を照射しながら混合して電極用触媒のスラリー（懸濁液）を作製した。

次に、別の容器に超純水10.0mLと10wt%ナフィオン（登録商標）分散水溶液（（株）ワコーケミカル製、商品名「DE1020CS」）20μLを混合して、ナフィオン-超純水溶液を作製した。

このナフィオン-超純水溶液2.5mLを電極用触媒のスラリー（懸濁液）が入ったサンプル瓶に投入し、室温にて15分間、超音波を照射し、十分に攪拌して、ガス拡散電極形成用組成物とした。

[0109] (I I I) 評価試験用の電極への触媒層の形成

後述する回転ディスク電極法（RDE法）による電極触媒の評価試験の準備として、回転ディスク電極WE（図7参照）の電極面上に、実施例1～実施例7の電極用触媒の粉末を含む触媒層CL（図7参照）、比較例1の電極用触媒の粉末を含む触媒層CL（図7参照）を以下の手順で形成した。

すなわち、ガス拡散電極形成用組成物を10μL分取して、回転ディスク電極WEの清浄な表面に滴下した。その後、回転ディスク電極WEの電極面全体に当該組成物を塗布し、塗布膜を形成した。このガス拡散電極形成用組成物からなる塗布膜を温度23℃、湿度50%RHにて、2.5時間乾燥処理し、回転ディスク電極WEの表面に触媒層CLを形成した。

[0110] (I V) 電極用触媒の触媒活性の評価試験

次に、実施例1～実施例7の電極触媒を含む触媒層CLが形成された回転ディスク電極WEと、比較例1の電極触媒を含む触媒層CLが形成された回転ディスク電極WEとを使用し、触媒活性の評価試験、耐久性の評価試験を以下の手順で実施した。

また、回転ディスク電極法（RDE法）により、以下の手順で+0.9V（vsRHE）での白金質量活性（Mass Act、mA/g-Pt）を測定した。

[0111] [回転ディスク電極測定装置の構成]

図7は、回転ディスク電極法（RDE法）に用いる回転ディスク電極測定装置50の概略構成を示す模式図である。

図7に示すように、回転ディスク電極測定装置50は、主として、測定セル51と、参照電極REと、対極CEと、回転ディスク電極WEとから構成されている。更に、触媒の評価を実施する場合には、測定セル51中に電解液ESが入れられる。

測定セル51は上面に開口部を有する略円柱状の形状を有しており、開口部には、ガスシール可能な蓋を兼ねた回転ディスク電極WEの固定部材52が配置されている。固定部材52の中央部には回転ディスク電極WEの電極本体部分を測定セル51内に挿入しつつ固定するためのガスシール可能な開口部が設けられている。

測定セル51の隣には、略L字状のルギン管53が配置されている。更にルギン管53の一方の先端部分はルギン毛細管の構造を有し、測定セル51の内部に挿入されており、測定セル51の電解液ESがルギン管53内部にも入るように構成されている。ルギン管53の他方に先端には開口部があり、当該開口部から参照電極REがルギン管53内に挿入される構成となっている。

なお、回転ディスク電極測定装置50としては、北斗電工株式会社製「モデルHSV110」を使用した。また、参照電極REとしてはAg/AgCl飽和電極、対極CEとしてはPt黒付Ptメッシュ、回転ディスク電極WEとしてはグラッシーカーボン社製、径5.0mmφ、面積19.6mm²の電極をそれぞれ使用した。更に、電解液ESとして0.1MのHClO₄を用いた。

[0112] [回転ディスク電極WEのクリーニング]

図7に示すように、上記回転ディスク電極測定装置50内において、HClO₄電解液ES中に回転ディスク電極WEを浸した後、測定セル51の側面に連結されたガス導入管54からアルゴンガスを測定セル51中に導入する

ことにより、アルゴンガスで電解液ES中の酸素を30分以上パーズした。

その後、参照電極REに対する回転ディスク電極WEの電位 (v s RHE) を、+85 mV ~ +1085 mV、走査速度50 mV / secとする、いわゆる「三角波の電位掃引モード」で20サイクル、掃引した。

[0113] [初期の電気化学表面積 (ECSA) の評価]

次に、参照電極REに対する回転ディスク電極WEの電位 (v s RHE) を、図8に示すいわゆる「矩形波の電位掃引モード」で掃引した。

より詳しくは、以下 (A) ~ (D) で示す操作を1サイクルとした電位掃引を6サイクル行った。

(A) 掃引開始時の電位 : +600 mV、(B) +600 mVから+1000 mVへの掃引、(C) +1000 mVでの電位保持3秒、(D) +1000 mVから+600 mVへの掃引、(E) +600 mVでの電位保持3秒。

次に、回転ディスク電極WEの電位 (v s RHE) を、測定開始の電位+119 mV、+50 mV ~ 1200 mV、走査速度20 mV / secとする「三角波の電位掃引モード」にて3サイクル、CV測定を行った。なお、回転ディスク電極WEの回転速度は1600 rpmとした。

[0114] 次に、酸素ガスで測定セル51の電解液ESを15分以上バブリングした後、走査電位を135 ~ 1085 mV v s RHE、走査速度10 mV / secの「三角波の電位掃引モード」にて10サイクル、回転ディスク電極WEの回転速度を1600 rpmの条件でCV測定を行った。

回転ディスク電極WEの電位+900 mV v s RHEにおける電流値を記録した。

さらに、回転ディスク電極WEの回転速度をそれぞれ400 rpm、625 rpm、900 rpm、1225 rpm、2025 rpm、2500 rpm、3025 rpmに設定して、1サイクルごとに酸素還元 (ORR) 電流測定を行った。

CV測定から得られた結果を利用して、Pt質量活性 (Mass Act)

(mA / $\mu\text{g} - \text{Pt} @ 0.9\text{V}$) を算出した。

実施例1～実施例7、比較例1について得られた結果を表1に示す。

なお、表1においては、比較例1 (Pt/Pd/C触媒) のPt質量活性 (Mass Act) を1.00とした場合における、実施例1～実施例5、比較例2のPt質量活性 (Mass Act) の相対値を示した。

[0115] (V) 電極用触媒の耐久性の評価試験

触媒活性の評価試験に使用したのとは別の実施例1～実施例7の電極触媒を含む触媒層CLが形成された回転ディスク電極WEと、比較例1～比較例5の電極触媒を含む触媒層CLが形成された回転ディスク電極WEとをそれぞれ用意し、RDE法により、以下の手順でECSAの測定を行い、耐久性の評価を行った。

[0116] [クリーニング]

先に述べた触媒活性の評価試験で実施したクリーニングと同一の電気化学的処理を行った。

[0117] (V-1) [初期のECSAの測定]

(i) 電位掃引処理

参照電極REに対する回転ディスク電極WEの電位 ($v_s \text{RHE}$) を、図8に示すいわゆる「矩形波の電位掃引モード」で掃引した。

より詳しくは、以下(A)～(D)で示す操作を1サイクルとした電位掃引を6サイクル行った。

(A) 掃引開始時の電位：+600mV、(B) +600mVから+1000mVへの掃引、(C) +1000mVでの電位保持3秒、(D) +1000mVから+600mVへの掃引、(E) +600mVでの電位保持3秒。

(ii) CV測定

次に、回転ディスク電極WEの電位 ($v_s \text{RHE}$) を、測定開始の電位+119mV、+50mV～1200mV、走査速度50mV/secとする「三角波の電位掃引モード」にて2サイクル、CV測定を行った。なお、回

転ディスク電極WEの回転速度は1600rpmとした。

2サイクル目のCV測定結果から、水素脱着波に基づく初期のECSAの値を算出した。結果を表1に示す。

[0118] (V-2) [電位掃引回数12420サイクル後のECSAの測定]

初期のECSAの測定に引き続き、上述の「(i)電位掃引処理」を、電位掃引回数を12サイクルとしたこと以外は同一の条件で実施した。次に、上述の「(ii)CV測定」を同一の条件で実施した。

このようにして、電位掃引回数を順次変化させて「(i)電位掃引処理」を実施し、その都度上述の「(ii)CV測定」を同一の条件で実施した。電位掃引回数は、22、40、80、160、300、600、800、1000、1000、8400サイクルと順次変化させた。

これにより、最後の「(ii)CV測定」において得られるECSAの値(電位掃引回数が合計12420サイクルとなる電位掃引処理を施された後のECSAの値)を求めた。

また、この最後の「(ii)CV測定」において得られる水素脱着波に基づくECSAの値を「初期のECSAの値」で除すことにより、ECSAの維持率(%)を算出した。

実施例1～実施例7、比較例1について得られた結果を表1に示す。

[0119] なお、表1においては、比較例1(Pt/Pd/C触媒)のECSAの維持率の値を1.00とした場合における、実施例1～実施例7、比較例1のECSAの維持率の相対値を示した。

[0120]

[表1]

実施例 比較例	触媒粒子 構成	触媒粒子表面 XPS分析結果						触媒粒子全体ICP分析結果				性能評価試験結果		平均粒径 XRD分析結果
		R1 _{Pt} /atm%	R1 _{Pd} /atm%	R1 _{Ti} /atm%	R1 _{Pt} / (R1 _{Pt} +R1 _{Pd} +R1 _{Ti})	R1 _{Pd} /wt%	R1 _{Ti} /wt%	Mass Act 80.9V vs. RHE 相対値	FCSA 特性率 12420 相対値	L _{Pt} /L _{Pd}	L _{Pt} /wt%	L _{Pd} /wt%	L _{Ti} /wt%	
比較例1	Pt/Pd/C	43.77	56.23	0.00	0.00	9.64	29.50	0.60	0.29	1.00	1.00	1.00	19.6	
実施例1	Pt/PdPt10x/C	43.22	31.31	25.48	0.25	13.26	19.50	4.98	0.68	1.91	1.43	1.43	13.2	
実施例2	Pt/PdPt10x/C	46.14	35.77	18.09	0.18	14.43	19.70	4.76	0.73	1.56	1.45	1.45	11.0	
実施例3	Pt/PdPt10x/C	43.46	25.64	30.90	0.31	12.19	14.90	5.45	0.32	1.61	1.43	1.43	14.3	
実施例4	Pt/PdPt10x/C	34.57	26.85	38.58	0.39	10.86	17.20	8.67	0.63	2.16	1.41	1.41	29.4	
実施例5	Pt/PdPt10x/C	31.26	33.47	35.28	0.35	10.08	27.10	8.10	0.37	2.88	1.48	1.48	34.3	
実施例6	Pt/PdPt10x/C	34.04	17.83	48.13	0.43	6.79	9.44	8.77	0.72	3.04	1.31	1.31	16.2	
実施例7	Pt/PdPt10x/C	19.74	9.57	70.69	0.71	3.50	4.92	9.47	0.71	1.89	1.36	1.36	16.7	

[0121] 表1に示したPt質量活性(Mass Act)の結果から、実施例1~実施例7の電極用触媒 [{R1_{Ti} / (R1_{Pt}+R1_{Pd}+R1_{Ti}) }] の値が0.

1.5~0.75、 $\{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Ti})\}$ の値が0.25~0.80]は、比較例1の電極触媒(Pt/Pd/C触媒)と比較し、同等以上のPt質量活性を有していることが明らかとなった。

より詳しくは、実施例1~実施例7の電極用触媒は、比較例1の電極触媒(Pt/Pd/C触媒)と比較し、約1.5倍~約3倍のPt質量活性を有しており、優れた触媒活性を有していることが明らかとなった。

[0122] 更に、実施例1、実施例2~実施例6の電極用触媒[$\{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Pd} + R_{1Ti})\}$ の値が0.25~0.50、 $\{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Ti})\}$ の値が0.35~0.60]は、比較例1の電極触媒(Pt/Pd/C触媒)と比較し、約2倍~約3倍のPt質量活性を有しており、優れた触媒活性を有していることが明らかとなった。

また、表1に示した、初期のECSAの値、電位掃引回数12420サイクル後のECSAの測定値から得られる「ECSAの維持率の相対値」の結果から、実施例1~実施例6の電極用触媒[$\{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Pd} + R_{1Ti})\}$ の値が0.15~0.50、 $\{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Ti})\}$ の値が0.25~0.60]は、比較例1の電極用触媒(Pt/Pd/C触媒)と比較し、電位掃引回数12420サイクル後のECSAの値及びECSAの維持率が同等以上(約1.3倍~約1.5倍)であり、優れた耐久性を有していることが明らかとなった。

[0123] 以上の結果から、本実施例の電極用触媒は、Pt/Pd/C触媒と比較し、同等以上の触媒活性、耐久性を有していることが明らかとなった。更に、本実施例の電極用触媒は、コア部の材料の一部にTi酸化物を採用しているため、白金使用量を削減でき、低コスト化に寄与できることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0124] 本発明の電極用触媒は、Pt/Pd/C触媒と比較し、同等以上の触媒活性、耐久性を有し、かつ、低コスト化に寄与できる。

従って、本発明は、燃料電池、燃料電池自動車、携帯モバイル等の電機機

器産業のみならず、エネファーム、コジェネレーションシステム等に適用することができる電極用触媒であり、エネルギー産業、環境技術関連の発達に寄与する。

符号の説明

- [0125] 2・・・担体、
3、3 a、3 b、3 c・・・触媒粒子、
4・・・コア部、
5 b、5 c、5 d・・・中間シェル部、
6、6 a、6 b、6 c、6 d・・・シェル部、
10、10 A、10 B、10 C・・・電極用触媒、
40・・・燃料電池スタック40、
42・・・MEA、
43・・・アノード、
43 a・・・ガス拡散層、
43 b・・・触媒層、
44・・・カソード、
45・・・電解質膜、
46・・・セパレータ、
48・・・セパレータ、
50・・・回転ディスク電極測定装置、
51・・・測定セル、
52・・・固定部材、
53・・・ルギン管、
CE・・・対極、
CL・・・触媒層、
ES・・・電解液、
RE・・・参照電極、
WE・・・回転ディスク電極。

BLANK PAGE RECEIVED AT IB

請求の範囲

- [請求項1] 導電性を有する担体と、
前記担体上に担持される触媒粒子と、
を含んでおり、
前記触媒粒子が、前記担体上に形成されるコア部と、前記コア部上に形成されるシェル部と、を有しており、
前記コア部にはTi酸化物とPdとが含まれており、
前記シェル部にはPtが含まれている、
電極用触媒。
- [請求項2] X線光電子分光分析法(XPS)により測定される表面近傍の分析領域における、前記Ptの割合 R_{1Pt} (atom%)と、前記Pdの割合 R_{1Pd} (atom%)と、前記Ti酸化物に由来するTiの割合 R_{1Ti} (atom%)とが、下記式(1)の条件を満たしている、
請求項1に記載の電極用触媒。
$$0.15 \leq \{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Pd} + R_{1Ti})\} \leq 0.75 \dots (1)$$
- [請求項3] X線光電子分光分析法(XPS)により測定される表面近傍の分析領域における、前記Ptの割合 R_{1Pt} (atom%)と、前記Ti酸化物に由来するTiの割合 R_{1Ti} (atom%)とが、下記式(2)の条件を満たしている、
請求項1に記載の電極用触媒。
$$0.25 \leq \{R_{1Ti} / (R_{1Pt} + R_{1Ti})\} \leq 0.80 \dots (2)$$
- [請求項4] 前記式(1)又は前記式(2)における前記 R_{1Pt} が19atom%以上である、
請求項2又は3に記載の電極用触媒。
- [請求項5] 前記式(1)における前記Pdの割合 R_{1Pd} が36atom%以

下である、

請求項2又は4に記載の電極用触媒。

[請求項6] 前記式(1)又は前記式(2)における前記 R_{Ti} が18atom%~71atom%である、

請求項2~5のうちのいずれか1項に記載の電極用触媒。

[請求項7] ICP発光分析により測定される前記Ti酸化物に由来するTiの担持率 L_{Ti} (wt%)が4.7wt%以上である、

請求項1~6のうちのいずれか1項に記載の電極用触媒。

[請求項8] ICP発光分析により測定されるPt担持率 L_{Pt} (wt%)と、Pd担持率 L_{Pd} (wt%)とが下記式(3)の条件を満たしている、

請求項1~7のうちのいずれか1項に記載の電極用触媒。

$$L_{Pt}/L_{Pd} \geq 0.30 \dots (3)$$

[請求項9] 前記触媒粒子が、前記コア部と、前記シェル部との間に配置される中間シェル部を更に有しており、

前記中間シェル部にはPdが含まれている、

請求項1~8のうちのいずれか1項に記載の電極用触媒。

[請求項10] 前記触媒粒子の表面の一部にTi酸化物が露出している、請求項1~9のうちのいずれか1項に記載の電極用触媒。

[請求項11] 粉末X線回折(XRD)により測定される前記触媒粒子の結晶子サイズの平均値が3~35nmである、請求項1~10のうちのいずれか1項に記載の電極用触媒。

[請求項12] 請求項1~11のうちのいずれか1項に記載の電極用触媒が含有されている、

ガス拡散電極形成用組成物。

[請求項13] 請求項1~11のうちのいずれか1項に記載の電極用触媒が含有されている、又は、請求項12に記載のガス拡散電極形成用組成物を使用して形成されている、

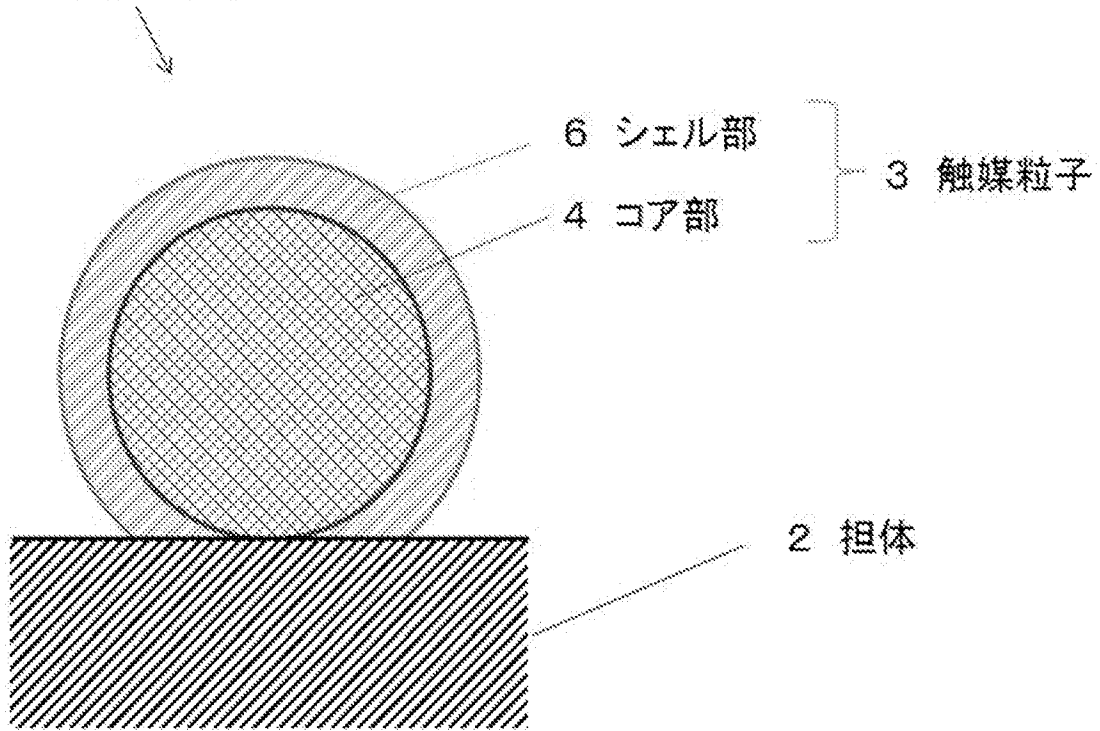
ガス拡散電極。

[請求項14] 請求項13記載のガス拡散電極が含まれている、膜・電極接合体（MEA）。

[請求項15] 請求項14記載の膜・電極接合体（MEA）が含まれている、燃料電池スタック。

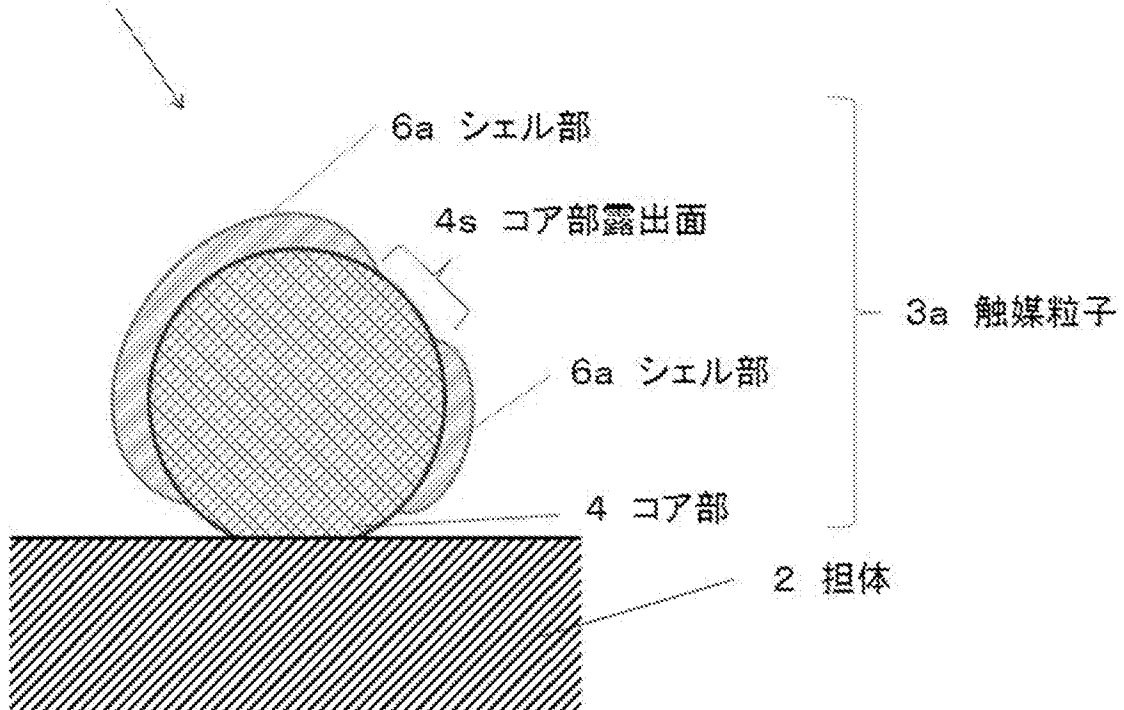
[図1]

10 電極用触媒

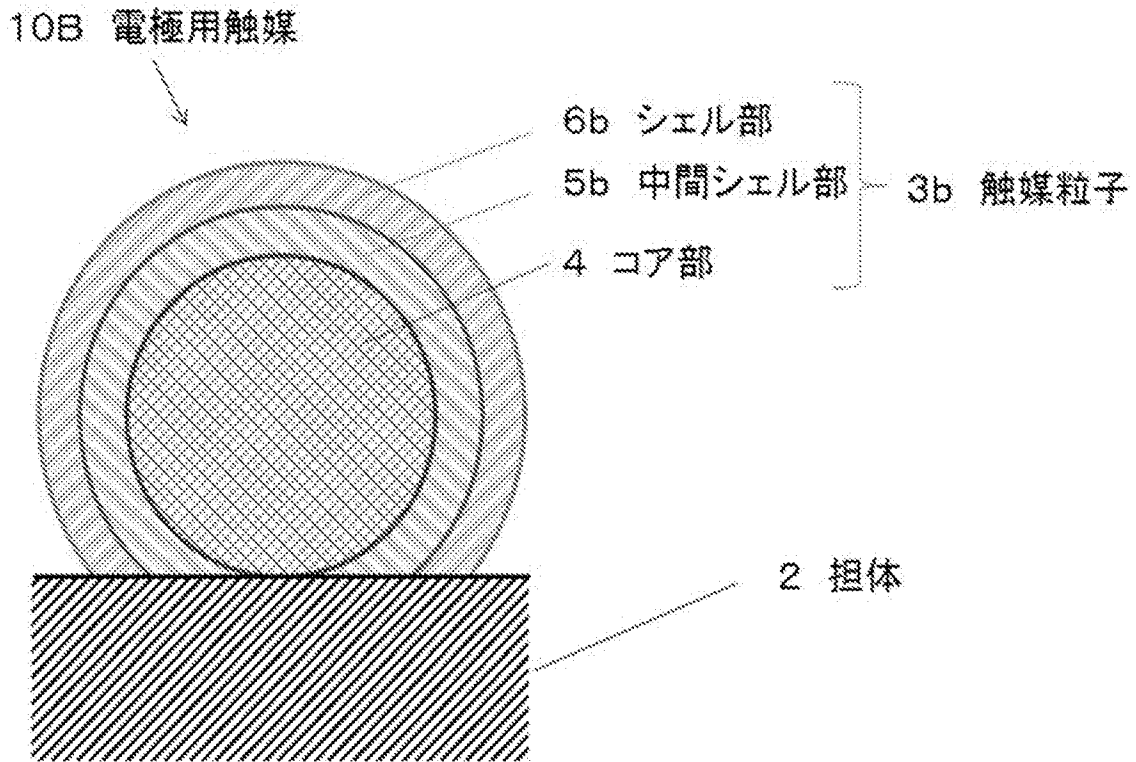


[図2]

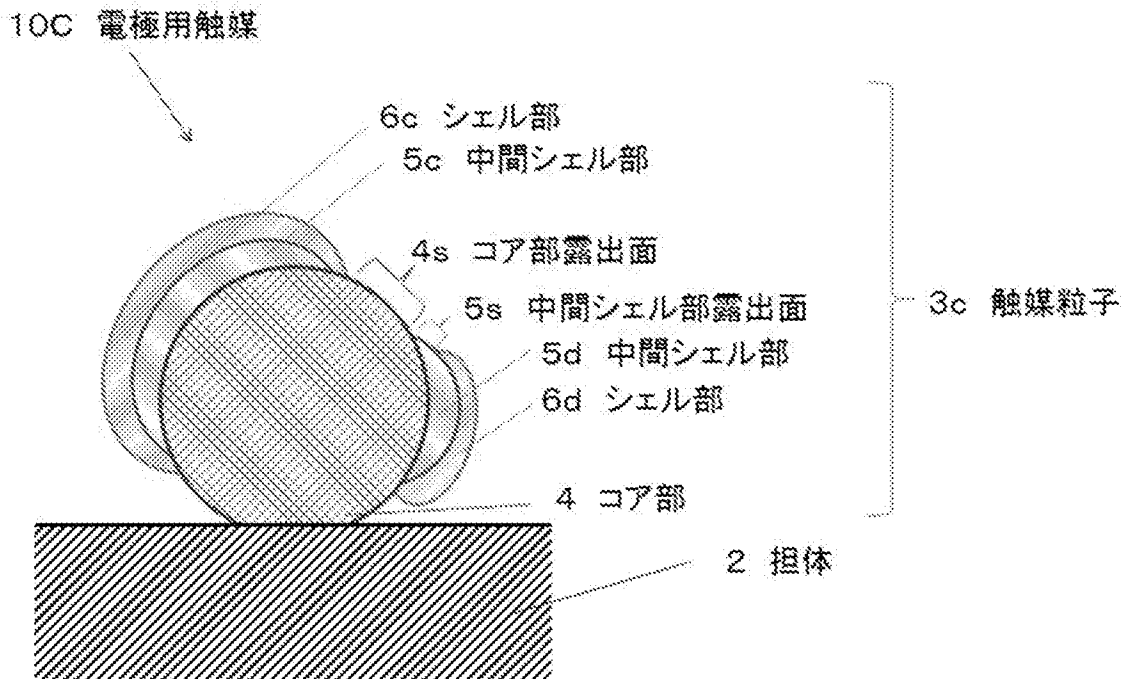
10A 電極用触媒



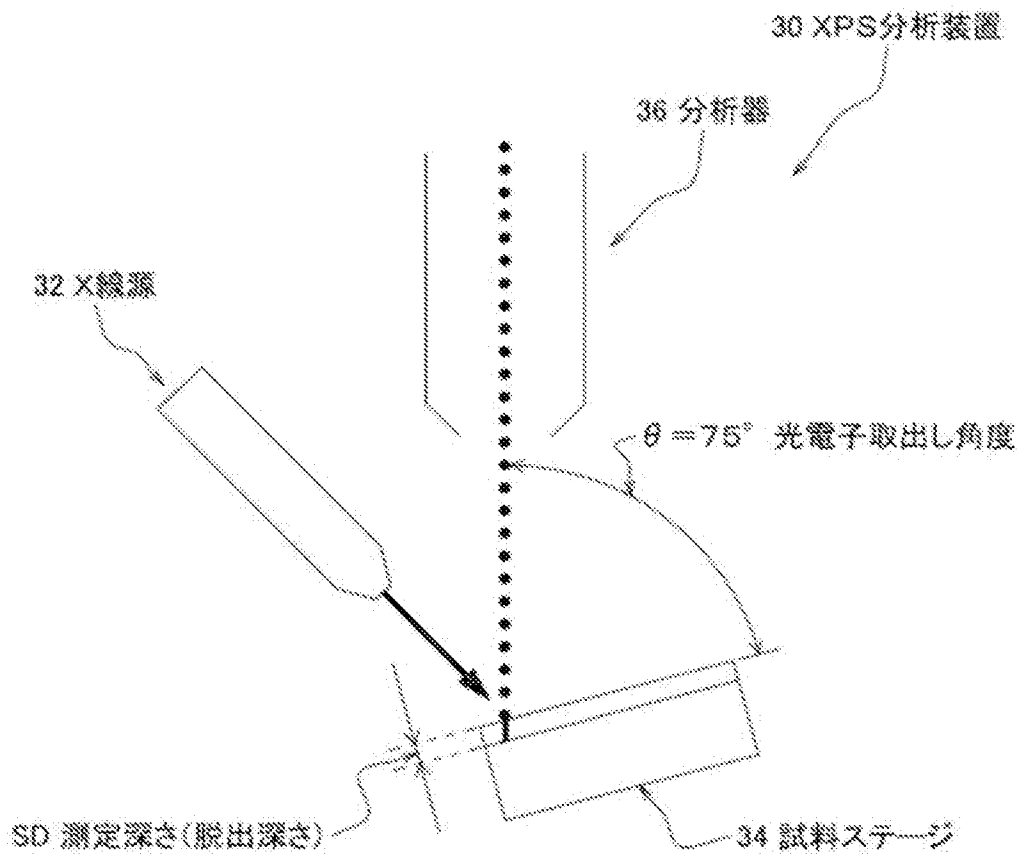
[図3]



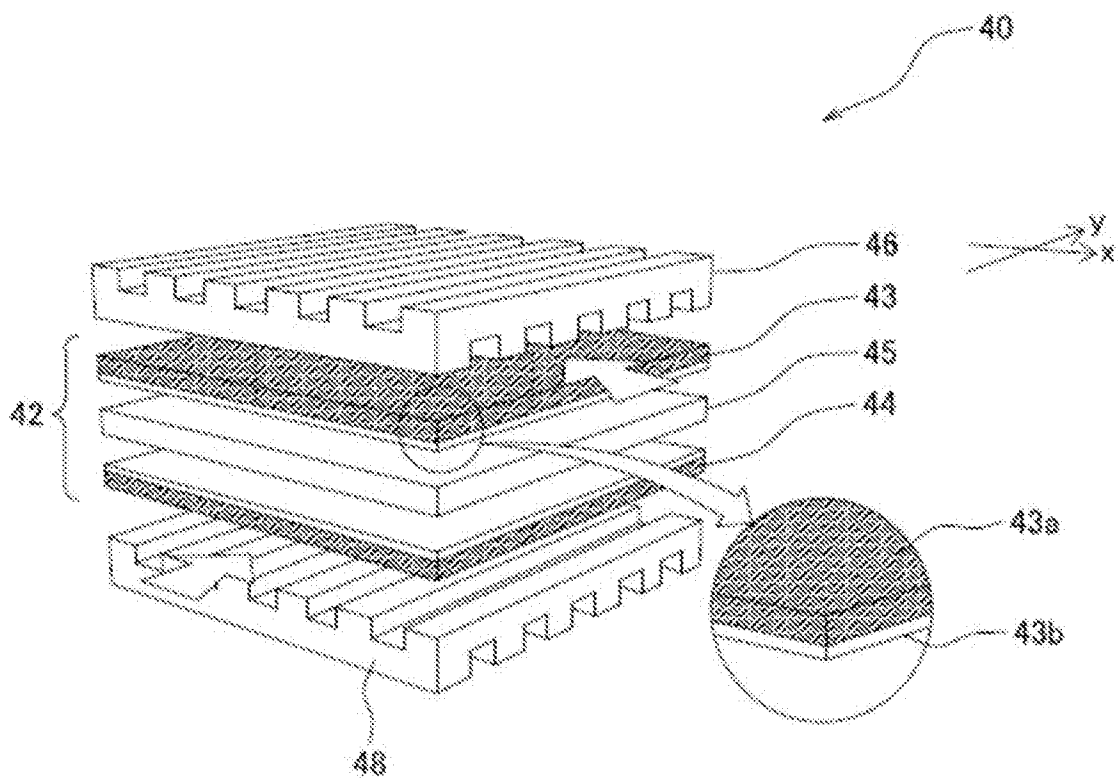
[図4]



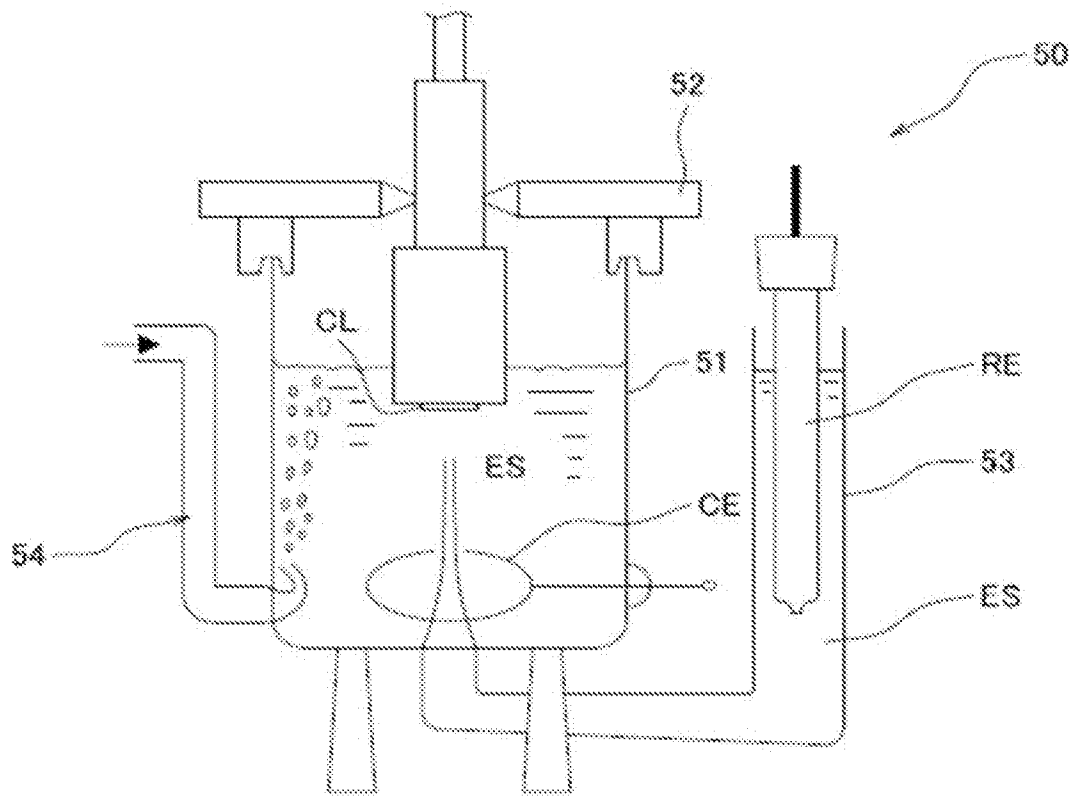
[図5]



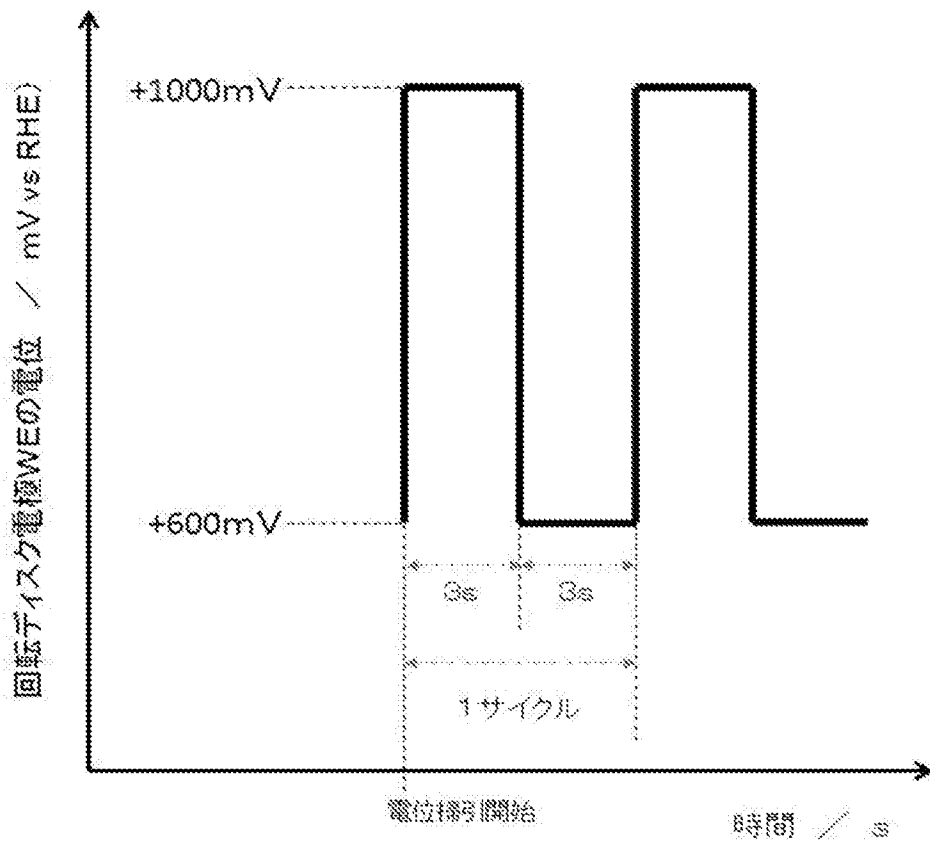
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/002386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/92(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, B01J35/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)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, H01M8/00-8/0297, H01M8/08-8/2495, H01M12/00-16/00, H01G9/20

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2017</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2017</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2017</i>

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.
A	<i>JP 2014-209484 A (University of Miyazaki), 06 November 2014 (06.11.2014), (Family: none)</i>	1-15
A	<i>JP 2013-80683 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 02 May 2013 (02.05.2013), (Family: none)</i>	1-15
A	<i>JP 2014-514956 A (Toyota Motor Europe N.V./ S.A.), 26 June 2014 (26.06.2014), & US 2014/0193746 A1 & WO 2013/013704 A1</i>	1-15
A	<i>JP 2011-162879 A (Robert Bosch GmbH), 25 August 2011 (25.08.2011), & DE 102010001567 A1 & CN 102148068 A</i>	1-15

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 07 April 2017 (07.04.17)	Date of mailing of the international search report 18 April 2017 (18.04.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002386

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 2015-534244 A (Audi AG.), 26 November 2015 (26.11.2015), & US 2015/0255798 A1 & WO 2014/065777 A1	1-15
A	JP 2011-72981 A (Sony Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), & US 2011/0200915 A1 & WO 2010/050550 A1 & EP 2351614 A1	1-15
A	JP 2012-143753 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 02 August 2012 (02.08.2012), & US 2012/0183869 A1	1-15
A	JP 2013-127869 A (University of Miyazaki), 27 June 2013 (27.06.2013), (Family: none)	1-15
A	JP 2012-120949 A (Toyota Motor Corp.), 28 June 2012 (28.06.2012), (Family: none)	1-15
A	JP 2009-510705 A (Brookhaven Science Associates), 12 March 2009 (12.03.2009), & US 2007/0026292 A1	1-15
A	JP 2010-537033 A (BASF SE), 02 December 2010 (02.12.2010), & US 2010/0311572 A1 & WO 2009/027432 A1	1-15
A	WO 2014/069208 A1 (the Doshisha), 08 May 2014 (08.05.2014), (Family: none)	1-15
A	US 2015/0333337 A1 (ILIKA TECHNOLOGIES LTD.), 19 November 2015 (19.11.2015), & WO 2014/111715 A1	1-15
A	US 2015/0372316 A1 (ILIKA TECHNOLOGIES LTD.), 24 December 2015 (24.12.2015), & WO 2014/111716 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/92(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, B01J35/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)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, H01M8/00-8/0297, H01M8/08-8/2495, H01M12/00-16/00, H01G9/20

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 2014-209484 A (国立大学法人 宮崎大学) 2014.11.06, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2013-80683 A (日産自動車株式会社) 2013.05.02, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2014-514956 A (トヨタ モーター ヨーロッパ ナームロゼ フェンノートシャップ/ソシエテ アノニム) 2014.06.26, & US 2014/0193746 A1 & WO 2013/013704 A1	1-15

☑ 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 07.04.2017	国際調査報告の発送日 18.04.2017
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) 太田 一平 電話番号 03-3581-1101 内線 3477
	4 X 3841

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 2011-162879 A (ローベルト ボツシユ ゲゼルシャフト ミツト ベシユレンクテル ハフツング) 2011.08.25, & DE 102010001567 A1 & CN 102148068 A	1-15
A	JP 2015-534244 A (アウディ アクチェンゲゼルシャフト) 2015.11.26, & US 2015/0255798 A1 & WO 2014/065777 A1	1-15
A	JP 2011-72981 A (ソニー株式会社) 2011.04.14, & US 2011/0200915 A1 & WO 2010/050550 A1 & EP 2351614 A1	1-15
A	JP 2012-143753 A (三星電子株式会社) 2012.08.02, & US 2012/0183869 A1	1-15
A	JP 2013-127869 A (国立大学法人 宮崎大学) 2013.06.27, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2012-120949 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.06.28, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2009-510705 A (ブルックヘヴン サイエンス アソシエイツ) 2009.03.12, & US 2007/0026292 A1	1-15
A	JP 2010-537033 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 2010.12.02, & US 2010/0311572 A1 & WO 2009/027432 A1	1-15
A	WO 2014/069208 A1 (学校法人同志社) 2014.05.08, (ファミリーなし)	1-15
A	US 2015/0333337 A1 (ILIKA TECHNOLOGIES LTD) 2015.11.19, & WO 2014/111715 A1	1-15
A	US 2015/0372316 A1 (ILIKA TECHNOLOGIES LTD) 2015.12.24, & WO 2014/111716 A1	1-15