(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 7 月 27 日(27.07.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/126137 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/46 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
H01M 4/86 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067048

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 8 日(08.06.2016)

(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 2016-007531 2016 年 1 月 19 日(19.01.2016) JP

(71) 出願人: 国立大学法人信州大学(SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目１番１号 Nagano (JP).

(72) 発明者: 杉本 渉(SUGIMOTO, Wataru); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目１５番１号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 望月 大(MOCHIZUKI, Dai); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目１５番１号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 綾戸 勇輔(AYATO, Yusuke); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目１５番１号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 大西 智弘(OHNISHI, Tomohiro); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目１５番１号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 滝本 大裕(TAKIMOTO, Daisuke); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目１５番１号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 吉村 俊一(YOSHIMURA, Shunichi); 〒1020074 東京都千代田区九段南四丁目７番１６号 市ヶ谷ＫＴビルＩ ７階 Tokyo (JP).

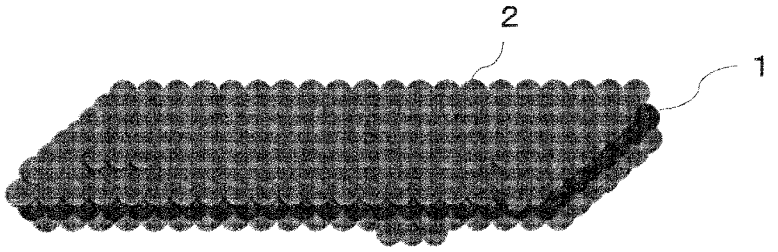
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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,

[続葉有]

(54) **Title**: CORE-SHELL STRUCTURE TYPE NANOSHEET

(54) 発明の名称 : コアシェル構造型ナノシート



10

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a novel core-shell structure type nanosheet which enables improvement in catalytic activity and inhibition of reduction in catalytic performance when being used as an electrode catalyst for a fuel cell. [Solution] The problem is solved by a core-shell structure type nanosheet 10 including a metal nanosheet 1 and a platinum atomic layer 2 provided on a surface of the metal nanosheet 1. In the core-shell structure type nanosheet 10, the platinum atomic layer 2 is preferably provided on the entire surface of the metal nanosheet 1. The core-shell structure type nanosheet 10 can be used as a cathode catalyst or an anode catalyst for a fuel cell or the like. The metal nanosheet 1 is preferably within a range of 0.2-0.3 nm in thickness, and is preferably within a range of several tens of nm to several μm in length in the intra-surface direction.

(57) 要約: 【課題】新規なコアシェル構造型ナノシートを提供するとともに、燃料電池の電極触媒として用いた場合、触媒活性を向上するとともに触媒性能の低下を抑制できるコアシェル構造型ナノシートを提供する。 【解決手段】金属ナノシート１と、その金属ナノシート１の表面に設けられた白金原子層２とを有するコアシェル構造型ナノシート１０により上記課題を解決する。このコアシェル構造型ナノシート１０において、白金原子層２は金属ナノシート１の表面の全部に設けられていることが好ましい。また、このコアシェル構造型ナノシート１０は、燃料電池等のカソード触媒又はアノード触媒として用いることができる。なお、金属ナノシート１は、厚さが０．２ｎｍ以上０．３ｎｍの範囲内であり、面内方向の長さが数十ｎｍ以上数μｍ以下の範囲内であることが好ましい。

WO 2017/126137 A1

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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： コアシェル構造型ナノシート

技術分野

[0001] 本発明は、コアシェル構造型ナノシートに関する。さらに詳しくは、金属ナノシートをコアとし、白金をシェルとしたコアシェル構造型ナノシートに関するものである。これは、例えば固体高分子形燃料電池等の電極触媒への適用が可能である。

背景技術

[0002] 固体高分子形燃料電池の本格普及には、電極触媒の高性能化が求められている。現在の実用的な触媒性能を示すものとしては、Ｐｔナノ粒子をカーボンに担持した触媒（Ｐｔナノ粒子／Ｃ触媒という。）が知られている。

[0003] しかし、Ｐｔナノ粒子／Ｃ触媒は、高価で資源量の少ない白金をナノ粒子として使用しているため、白金使用量の削減が検討課題とされている。その解決手段の一例として、ＰｔＣｏ合金ナノ粒子をカーボンに担持した触媒（ＰｔＣｏナノ粒子／Ｃ触媒という。）が提案されている。また、他の例として、ＡｕやＲｕのナノ粒子をコアとし、その表面にＰｔ原子層が設けられたコアシェル構造をカーボンに担持した電極触媒が提案されている（特許文献１及び非特許文献１参照）。

[0004] Ａｕナノ粒子の表面にＰｔ原子層を設けたコアシェル構造をカーボンに担持した電極触媒は、Ｐｔ量を少なくでき、さらに表面積を増大できる。そのため、Ｐｔの質量あたりの触媒活性を向上させ、Ｐｔ量の削減を図ることができるとされている。さらに、その電極触媒は、Ａｕナノ粒子をコアとしているので、安定であるという利点もある。なお、この電極触媒において、Ａｕナノ粒子の表面にＰｔ原子層を設ける手段としては、電気化学反応による銅の単原子層析出法（Ｃｕ－ＵＰＤ法）が適用されている。

[0005] また、Ｒｕナノ粒子の表面にＰｔ原子層を１～３モノレイヤーで設けたコアシェル触媒は、Ｐｔ／Ｃ触媒と比較して３倍～５倍程度高い酸素還元反応

活性を有することが報告されている（非特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１１－２１２６６６号公報

特許文献2：特開２０１０－２８０９７７号公報

特許文献3：特開２０１０－１８８５４９号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：L.Yang, M.B.Vukmirovic, D.Su, K.Sasaki, J.A.Herron, M.Mavrikakis, S.Liao, R.R.Adzic, J.Phys.Chem., C2013, 117(4), 1748－1753.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来提案されているＰｔナノ粒子やＰｔＣｏナノ粒子を用いた電極触媒は、ナノ粒子の直径が約３ｎｍ程度であり、そのナノ粒子はおよそ６００個程度の原子で構成されていると考えられる。そのため、ナノ粒子の構成原子のうち、粒子表面に露出している原子数の割合は５０％程度であり、反応に寄与できないナノ粒子内部の原子が無駄になっている。

[0009] 特許文献１及び非特許文献１で提案された電極触媒は、Ｐｔナノ粒子の代わりにＡｕやＲｕのナノ粒子を採用し、そのナノ粒子の表面にＰｔ原子層を設けているため、粒子内部のＰｔ原子が無駄にならないという利点がある。そのため、Ｐｔの質量あたりの触媒活性を向上させることができるとともに、高価なＰｔ量の削減を図ることができるという利点がある。しかしながら、この電極触媒は、コア粒子として、Ｐｔナノ粒子と同様に高価なＡｕやＲｕのナノ粒子を採用している。さらに、ナノ粒子を利用した電極触媒は、燃料電池の作動中に、そのナノ粒子が凝集及び／又は粒子成長し、触媒性能が低下するおそれがある。

[0010] 本発明者は、燃料電池の電極触媒の触媒活性のさらなる向上と、ナノ粒子

触媒のような凝集や粒子成長に基づく触媒性能の低下の抑制とを検討している過程で、新規なコアシェル構造型のナノシートを開発した。

[0011] 本発明の目的は、新規なコアシェル構造型ナノシートを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明に係るコアシェル構造型ナノシートは、金属ナノシートと、当該金属ナノシートの表面に設けられた白金原子層とを有することを特徴とする。

[0013] この発明によれば、金属ナノシートの表面に白金原子層が設けられているので、次のことができる。（１）従来のナノ粒子を用いた場合とは異なり、反応に寄与できない無駄な原子を極力少なくすることができる。（２）白金原子層が金属ナノシートの表面に設けられている。そのため、例えば、触媒として利用した場合、白金の質量あたりの触媒活性を向上させることができる。さらに、高価な白金の削減を図ることができる。（３）ナノシート構造であるので、従来のナノ粒子を利用した場合とは異なり、ナノ粒子の凝集及び／又は粒子成長が起こりにくい。そのため、例えば、触媒として利用した場合に、その触媒性能の低下を抑制できる。

[0014] 本発明に係るコアシェル構造型ナノシートにおいて、前記白金原子層が、前記金属ナノシートの表面の全部に設けられているように構成できる。この発明によれば、白金原子層が金属ナノシートの表面の全部に設けられているので、例えば触媒として利用した場合、白金原子層がない低活性部分を極力低減できる。

[0015] 本発明に係るコアシェル構造型ナノシートにおいて、電極触媒として用いることが好ましい。この発明によれば、燃料電池等の電極触媒として用いるので、電極触媒（例えば固体高分子形燃料電池用電極触媒等）の触媒活性のさらなる向上と、ナノ粒子触媒のような凝集や粒子成長に基づく触媒性能の低下の抑制とを実現することができる。

[0016] 本発明に係るコアシェル構造型ナノシートにおいて、前記電極触媒は、カソード触媒又はアノード触媒に用いることができる。この発明によれば、カ

ソード触媒として用いた場合においては、酸素還元活性をより高めることができるとともに、触媒性能の低下を抑制することができる。また、アノード触媒として用いた場合においては、一酸化炭素被毒耐性（ＣＯ被毒耐性）及び耐久性をより高めることができる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、従来にない新規なコアシェル構造型ナノシートを提供することができた。

[0018] また、本発明に係るコアシェル構造型ナノシートによれば、次のことができる。（１）従来のナノ粒子を用いた場合とは異なり、反応に寄与できない無駄な原子を極力少なくすることができる。（２）例えば触媒として利用した場合は、白金の質量あたりの触媒活性を向上させることができる。さらに、高価な白金の使用量の削減を図ることができる。（３）ナノ粒子の凝集及び／又は粒子成長が起こりにくいので、例えば触媒として利用した場合に、その触媒性能の低下を抑制できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明に係るコアシェル構造型ナノシートを説明する模式図である。

[図2]ＵＰＤ－白金置換法による白金原子層の形成ステップを説明する模式図である。

[図3]（Ａ）は金属ルテニウムナノシートをカーボンに担持した電極触媒の透過型電子顕微鏡像である。（Ｂ）は金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒の透過型電子顕微鏡像である。（Ｃ）は金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：４回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒の透過型電子顕微鏡像である。

[図4]ＵＰＤ－白金置換法による白金原子層の形成ステップの繰り返し回数（１回～５回）と、それぞれで得られた金属ルテニウムナノシートコア／白金シェルからなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒

における電気化学的活性表面積（ＥＣＳＡ）との関係を示すグラフである。

[図5]（ａ）はＰｔナノ粒子をカーボンに担持した電極触媒について、白金量で割付けたＣＯストリッピングボルタモグラムである。（ｂ）は白金ルテニウムナノ粒子をカーボンに担持した電極触媒について、ＰｔＲｕ量で割付けたＣＯストリッピングボルタモグラムである。（ｃ）は金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒について、ＰｔＲｕ量で割付けたＣＯストリッピングボルタモグラムである。

[図6]（ａ）は金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒について、ＰｔＲｕ量で割付けた水素中でのリニアスイープボルタモグラムである。（ｂ）は白金ルテニウムナノ粒子をカーボンに担持した電極触媒について、ＰｔＲｕ量で割付けた水素中でのストリッピングボルタモグラムである。

[図7]（ａ）は金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒について、ＰｔＲｕ量で割付けた３００ｐｐｍＣＯ／H_2中でのクロノアンペログラムである。（ｂ）は白金ルテニウムナノ粒子をカーボンに担持した電極触媒について、ＰｔＲｕ量で割付けた３００ｐｐｍＣＯ／H_2中でのクロノアンペログラムである。

[図8]（ａ）は金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒について、ＰｔＲｕ量で割付けた３００ｐｐｍＣＯ／H_2中での水素酸化反応活性と１０００サイクル後の耐久試験（０．０５～０．４Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ（各３秒保持））後の水素酸化反応活性である。（ｂ）は白金ルテニウムナノ粒子をカーボンに担持した電極触媒について、ＰｔＲｕ量で割付けた３００ｐｐｍＣＯ／H_2中での水素酸化活性と１０００サイクル後の耐久試験（０．０５～０．４Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ（各３秒保持））後の水素酸化反応

活性である。

[図9]（ａ）はＰｔナノ粒子をカーボンに担持した電極触媒について、白金量で割付けたＯＲＲ活性のグラフである。（ｂ）は金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：４回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒において、白金量で割付けたＯＲＲ活性のグラフである。（ｃ）は金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：５回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒において、白金量で割付けたＯＲＲ活性のグラフである。

[図10]（ａ）はＰｔナノ粒子をカーボンに担持した電極触媒について、初期ＥＣＳＡで規格化したときのＥＣＳＡ減少率のプロットである。（ｂ）は金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：４回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒において、初期ＥＣＳＡで規格化したときのＥＣＳＡ減少率のプロットである。（ｃ）は金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：５回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒において、初期ＥＣＳＡで規格化したときのＥＣＳＡ減少率のプロットである。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明に係るコアシェル構造型ナノシートについて詳しく説明する。なお、本発明の範囲は、以下の実施形態及び実施例等の記載内容のみに限定されない。

[0021] ［コアシェル構造型ナノシート］

本発明は、新規なコアシェル構造型ナノシート１０である。そのコアシェル構造型ナノシート１０は、図１に示すように、金属ナノシート１と、その金属ナノシート１の表面に設けられた白金原子層２とを有する。白金原子層２は、図２に示すように、アンダーポテンシャル析出法－白金置換法（本願では「ＵＰＤ－白金置換法」と略す。）で形成され、その形成ステップの繰

り返し回数により、単原子層が積層されて形成されている。

[0022] こうしたコアシェル構造型ナノシート１０は、金属ナノシート１の表面に白金原子層２を有する。そのため、次のことができる。（１）従来のナノ粒子を用いた場合とは異なり、反応に寄与できない無駄な原子を極力少なくすることができる。（２）白金原子層２が金属ナノシート１の表面に設けられているので、例えば触媒として利用した場合、白金の質量あたりの触媒活性を向上させることができる。また、高価な白金の使用量の削減を図ることができる。（３）ナノシート構造であるので、従来のナノ粒子を利用した場合とは異なり、ナノ粒子の凝集及び／又は粒子成長が起こりにくいため、例えば触媒として利用した場合に、その触媒性能の低下を抑制できる。

[0023] 以下、コアシェル構造型ナノシートの構成要素について説明する。

[0024] （金属ナノシート）

金属ナノシート１は、鱗片形状のシート状物質である。その厚さは、理論的には約０．２ｎｍ～０．３ｎｍであり、実測ではｎｍオーダー～サブｎｍオーダーである。こうした厚さは、金属ナノシート１が単原子層で形成されているか、単原子層の積層体で構成されているかで異なる。いずれの金属ナノシート１とするかは、その構成材料の種類、作製のし易さ、特性（例えば触媒特性）等で任意に選択される。また、金属ナノシート１の面内方向の最大長さは、数百ｎｍ～μｍオーダーであり、その最大長さの中間点を直交する長さも数百～μｍオーダーである。こうした金属ナノシート１は極めて薄いことから、従来のナノ粒子を用いた場合とは異なり、シート材料にかかわらず、反応に寄与できない無駄な原子を極力少なくすることができる。

[0025] 金属ナノシート１の構成材料としては、ルテニウム、イリジウム、チタン、ニオブ、バナジウム、マンガン、ニッケル、コバルト、モリブデン等を挙げることができる。上記した厚さや面内方向の寸法は、金属ナノシート１の構成材料の種類によって異なる。その変化要因は、金属ナノシートの前駆体となる金属化合物ナノシートの構成要素に基づくものである。なお、後述する実施例では、ルテニウムからなる金属ナノシート１を有するコアシェル構

造型ナノシートを作製し、そのコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒を作製して触媒特性を評価している。しかし、金属ナノシート１の構成材料は、ルテニウムに限定されず、ルテニウムと同様に上記した各種の構成材料を用いて作製することができる。特に、本発明に係るコアシェル構造型ナノシートは、金属ナノシート１の表面に触媒として寄与する白金原子層を有するので、金属ナノシート自体に触媒性能が無くてもよいという利点がある。

[0026] 金属ナノシート１をカーボンに担持させて電極触媒とすれば、高い性能を有する電極触媒、具体的には固体高分子形燃料電池用電極触媒の耐久性をより向上させることができる。その結果、この金属ナノシート１を用いて電極触媒を構成すれば、相対的に白金の使用量を低減させることができる。

[0027] （金属ナノシートの作製方法）

金属ナノシート１は、本出願人が既に出願した上記特許文献２に記載の方法で製造することができる。すなわち、金属ナノシート１は、金属化合物が層状に重なる層状金属化合物を準備する工程（準備工程）と、前記層状金属化合物を剥離し、金属化合物ナノシートを得る工程（剥離工程）と、前記金属化合物ナノシートを還元して金属ナノシートを得る工程（還元工程）と、を有する方法で製造することができる。この製造方法は、層状金属化合物を剥離した金属化合物ナノシートを還元することにより、層状金属化合物を前駆体とする金属ナノシート１を製造する技術であり、上記した各種の構成金属からなる金属ナノシートを製造することができる。

[0028] 準備工程は、金属化合物が層状に重なる層状金属化合物を準備する工程である。この準備工程で準備される層状金属化合物としては、例えば、ルテニウム、イリジウム、チタン、ニオブ、バナジウム、マンガン、ニッケル、コバルト、モリブデン等の金属の硫化物、金属酸化物、金属水酸化物又はこれらの複合化合物からなる層状金属化合物である。また、層状金属化合物としては、ケイ素化合物やアルミニウム化合物等の粘土鉱物成分を含む層状金属化合物であってもよい。

[0029] 層状金属化合物は、固相反応法、均一沈殿法、フラックス法を用いた合成法等の各種の方法によって得ることができる。一例として層状酸化ルテニウムを挙げる。後述の実施例では、酸化ルテニウムと炭酸カリウムとを所定量秤り取った後に湿式混合し、次に混合粉末をペレット化した後、そのペレットを焼成する。次に、焼成後のペレットを粉砕し、洗浄して、Ｋ型層状酸化ルテニウムを得る。さらにそのＫ型層状酸化ルテニウムを酸処理し、洗浄し、ろ過して、Ｋ誘導型の水素型層状酸化ルテニウムを得ている。なお、層状金属化合物を作製できれば、その作製工程は適宜変更可能である。

[0030] 準備された層状金属化合物は、剥離工程の後に還元され、単層又は複数層の金属ナノシートになる。

[0031] 剥離は、層状の金属化合物又は層状の金属ナノシートの層間に、異種イオン又は溶媒分子を侵入させて層間を広げる無限膨潤化処理を利用すればよい。

[0032] 還元工程は、金属化合物ナノシートを還元し、層状金属化合物を前駆体とする金属ナノシートを得る工程である。

[0033] 剥離工程によって単層又は複数層に剥離された金属化合物ナノシートを還元することにより、単層又は複数層の金属ナノシート１が得られる。なお、複数層の金属ナノシート１は、そのまま用いてもよいが、その後にさらに剥離して単層の金属ナノシート１としてもよい。

[0034] 還元工程での還元は、乾式処理又は湿式処理で行うことができる。乾式処理としては、水素を含む還元性雰囲気下での熱処理を挙げることができる。一方、湿式処理としては、水素化ホウ素ナトリウム（$NaBH_4$）等の還元性溶液への浸漬処理を挙げることができる。

[0035] 金属ナノシート１は、上記したように、単層の金属ナノシート１でもよいし、複数層の金属ナノシート１でもよい。複数層の金属ナノシート１は、例えば特許文献３に示した自己組織的な薄膜形成を経由しても得ることができる。ただし、特許文献３に記載の方法に限定されるものではない。

[0036] 自己組織的な薄膜形成を経由した方法の一例としては、基材表面上にカチ

オン性ポリマー（ポリカチオン）からなる正電荷層を形成した後、正電荷層に自己組織化反応によって、酸化ルテニウム（RuO_2）ナノシート（アニオン性のナノシート／金属酸化物ナノシート）を吸着させてナノシートとポリマーとの複合薄膜を形成する。この複合薄膜である酸化ルテニウムナノシートは、厚さが２ｎｍ以下で横サイズがサブμｍから数ｍｍの範囲でナノシートが部分的に重なり合ってナノシート層の一層分が形成されているというものである。

[0037] こうした作製方法により、単層又は複数層の金属ナノシート１を得ることができる。その結果、単原子層相当の厚さオーダーの極めて薄い金属ナノシート１を得ることができる。また、複数積層された数原子層相当の厚さオーダーの厚さの金属ナノシート１を得ることもできる。

[0038] （白金原子層）

白金原子層２は、図１に示すように、金属ナノシート１の表面の全部又は一部に設けられている。特に、白金原子層２は、金属ナノシート１の表面の全部に設けられていることが好ましい。なお、「全部に設けられている」とは、白金原子層２が金属ナノシート１の表面を全て覆っているという意味である。白金原子層２が金属ナノシート１の表面の全部に設けられている場合には、例えば触媒として利用した場合、白金原子層２がない低活性な部分を極力低減できるという利点がある。

[0039] 白金原子層２は、単原子層として設けられていてもよいし、単原子層が積み重なった形態（単原子層積層体）で設けられていてもよい。白金原子層２が単原子層として設けられている場合はもちろん、単原子層が積み重なって設けられている場合においても、白金原子層は薄い層として設けられている。その結果、例えば白金を触媒材料として用いる場合、従来のＰｔナノ粒子を触媒材料として用いる場合とは異なり、反応に寄与できない粒子内部の無駄な白金を極力少なくすることができる。そのため、白金の質量あたりの触媒活性を向上させることができる。こうしたことは、高価な白金の使用量の削減につながるという利点もある。

[0040] また、本発明では、白金原子層２をナノ粒子表面に設けているのではなく、金属ナノシート１の表面に設けているので、従来のナノ粒子を利用した場合とは異なり、ナノ粒子の凝集及び／又は粒子成長が起こりにくい。その結果、例えば触媒として利用した場合、その触媒性能の低下を抑制できるという格別の効果がある。

[0041] （白金原子層の形成方法）

白金原子層２は、金属ナノシート１の表面に形成される。白金原子層２の形成方法としては、特に限定されず、種々の析出方法で形成可能である。金属ナノシート１の表面への白金原子層２の析出方法としては、アンダーポテンシャル析出法（以下、「ＵＰＤ－白金置換法」と略す。）を挙げることができる。その他、鉛や水素を用いた析出法であってもよいし、それ以外の析出法であってもよい。以下では、ＵＰＤ－白金置換法で白金原子層を形成する場合を例にして説明する。

[0042] 図２は、ＵＰＤ－白金置換法で白金原子層を形成するステップの模式的な説明図である。このＵＰＤ－白金置換法は、金属の表面を銅の単原子層で被覆する。その後、塩化白金酸イオンが存在する塩酸溶液に浸漬して、銅と白金とを置換させ、白金の単原子層を形成するという方法である。

[0043] このＵＰＤ－白金置換法を利用して金属ナノシート１の表面に白金原子層２を形成する方法としては、先ず、金属ナノシート１をカーボンに担持させたものを電極に担持させる。この電極を銅イオンを含む溶液中で電位をかけた状態で保持することにより、図２（Ａ）（Ｂ）に示すように、金属ナノシート上に銅の単原子層をアンダーポテンシャル析出させる。その後、図２（Ｃ）に示すように、塩化白金酸溶液に浸漬して銅原子を白金原子に置換する。こうして、図２（Ｄ）に示すように、白金の単原子層が形成された金属ナノシート１が形成される。

[0044] さらに、この方法を繰り返すことにより、図２（Ｅ）（Ｆ）に示すように、単原子層を積層することができる。図２（Ｅ）は、ＵＰＤ－白金置換法を２回適用した場合である。図２（Ｆ）はＵＰＤ－白金置換法を３回適用した

場合である。このように、ＵＰＤ－白金置換法は複数回繰り返して行うことができる。その結果、白金原子層の厚さを厚くすることができる。特に２回以上繰り返すことにより、金属ナノシート１の表面全体を白金原子層が覆うことができるので、例えば触媒として利用した場合、白金原子層２がない低活性な部分を極力低減できるという利点がある。

[0045] 白金原子層２は、上記したＵＰＤ－白金置換法で形成してもよいが、白金原子層を単原子層レベルで設けたり単原子層の積層形態で設けたりする他の方法で形成してもよい。そうした他の方法としては、特許文献１に記載の方法で白金原子層を設けてもよい。例えば、金属ナノシートを担持させたカーボン担体を用意し、これを水中に加え、超音波処理を行って担体を水中で分散させた後、金属ナノシートを被覆するのに十分な量の白金錯体（二価又は四価）を添加し、不活性雰囲気下で所定時間攪拌する。その後、遠心分離と超純水による洗浄を行い、その後乾燥して、金属ナノシートの表面に白金原子層２を形成する。

[0046] このときの白金錯体溶液としては、二価白金イオン又は四価白金イオンを含む溶液が用いられる。二価白金イオン又は四価白金イオンを含む溶液としては、例えば、テトラクロロ白金(II)酸の水溶液、テトラクロロ白金(II)酸カリウムの水溶液、ジアンミンジクロロ白金(II)の水溶液、ジアンミンジニトロ白金(II)の水溶液、テトラアンミン白金(II)塩化物(一水和物)の水溶液、ヘキサクロロ白金(IV)酸の水溶液、ヘキサクロロ白金(IV)酸カリウムの水溶液等を挙げることができる。また、これらの白金イオンは、陰イオン錯体、陽イオン錯体、非イオン錯体のいずれの状態で溶液中に存在していてもよい。

[0047] 白金原子層２の厚さは、単原子層とするか、単原子層の積層体とするかで異なるが、例えば、０．３ｎｍ以上、１．０ｎｍ以下の範囲内であることが好ましい。白金原子層２の厚さが０．３ｎｍ未満では、白金原子層２が金属ナノシート１の表面の全てを覆うことが難しくなる。その結果、例えば触媒として利用した場合、白金原子層２がない低活性な部分が増す。一方、白金

原子層２の厚さが１．０ｎｍを超えると、白金原子層２が厚くなる。その結果、例えば触媒として利用した場合、触媒として機能しない白金原子が相対的に増すことになり、白金の質量あたりの触媒活性が低下し、高価な白金の使用量の削減を図ることができない。

[0048] （コアシェル構造型ナノシート）

本発明に係るコアシェル構造型ナノシート１０は、燃料電池の電極触媒として用いることが好ましい。燃料電池の電極触媒として用いた場合、燃料電池の電極触媒（特に固体高分子形燃料電池用電極触媒）の触媒活性のさらなる向上と、ナノ粒子触媒のような凝集や粒子成長に基づく触媒性能の低下の抑制とを実現することができる。

[0049] 本発明に係るコアシェル構造型ナノシート１０は、特に、カソード触媒又はアノード触媒に用いることができる。カソード触媒として用いた場合は、酸素還元活性をより高めることができるとともに、触媒性能の低下を抑制することができる。また、アノード触媒として用いた場合は、一酸化炭素被毒耐性（ＣＯ被毒耐性）及び耐久性をより高めることができる。

[0050] こうした電極触媒とするためには、コアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した形態である必要がある。このときの担体としては、各種のカーボンを用いることができる。担体としては、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン等を挙げることができる。カーボンの大きさは、金属ルテニウムナノシートの大きさとの関係で任意に選択することができる。

[0051] 以上説明したように、本発明では、従来にない新規なコアシェル構造型ナノシート１０を提供した。そして、そのコアシェル構造型ナノシート１０は、反応に寄与できない無駄な原子を極力少なくすることができる。また、コアシェル構造型ナノシート１０は、白金の質量あたりの触媒活性を向上させることができるとともに、高価な白金の低減を図ることができる。さらに、コアシェル構造型ナノシート１０を、例えば触媒として利用した場合、その触媒性能の低下を抑制できるという格別の効果を奏する。

実施例

[0052] 以下、本発明を具体的に説明する。以下の実験例では、金属ルテニウムナノシートの表面に白金原子層を設けた「金属ルテニウムナノシートコア／白金シェルからなるコアシェル構造型ナノシート」を例にして説明する。ただし、金属ナノシートコア／白金シェルからなるコアシェル構造型ナノシートであれば、金属ナノシートの種類も金属ルテニウムナノシートに限定されない。

[0053] ［実験例１］

最初に、酸化ルテニウムナノシートを作製し、次に、酸化ルテニウムナノシートコロイドを用いて酸化ルテニウムナノシートをカーボンに担持させる。その後、還元して金属ルテニウムナノシート／カーボン担体とした。最後に、金属ルテニウムナノシートの表面に白金原子層を設けて、「金属ルテニウムナノシートコア／白金シェルからなるコアシェル構造型ナノシート」を作製した。以下、順に説明する。

[0054] ＜酸化ルテニウムナノシートの作製＞

最初に、酸化ルテニウムナノシートを得るための層状酸化ルテニウムを作製した。層状酸化ルテニウムは、酸化ルテニウムとアルカリ金属（ナトリウム、カリウム等）との複合酸化物である。中でも$K_{0.2}RuO_{2.1}\cdot nH_2O$、及び$Na_{0.2}RuO_2\cdot nH_2O$は、イオン交換能を利用することで層一枚単位にまで層剥離することが可能であるので、酸化ルテニウムナノシートを得ることができる。

[0055] 具体的には、先ず、酸化ルテニウム（RuO_2）と炭酸カリウム（K_2CO_3）とをモル比８：５の割合となるように量り取り、メノウ乳鉢を用いてアセトン中で１時間湿式混合した。その後、錠剤成形器を用いて混合粉末をペレット化した。このペレットをアルミナボートにのせ、管状炉にてアルゴン流通下で８５０℃、１２時間焼成した。焼成後、ペレットを粉砕し、イオン交換蒸留水で洗浄し、上澄み液を取り除いた。この操作を上澄み液が中性になるまで繰り返したものを層状酸化ルテニウム（カリウム型）とした。

[0056] 次に、層状酸化ルテニウム（カリウム型）に１ＭのＨＣｌを加え、６０℃のウォーターバス内で７２時間酸処理をして、層状酸化ルテニウム（カリウム型）に含まれるK^+イオンを水素イオン（プロトン）に置換した。その後、イオン交換蒸留水で洗浄し上澄み液を取り除いた。この操作を上澄み液が中性になるまで繰り返し、ろ過後に、層状酸化ルテニウム（水素型：$H_{0.2}RuO_{2.1}$）の粉末を得た。

[0057] ＜酸化ルテニウムナノシートコロイドの調製＞

次に、得られた層状酸化ルテニウム(水素型：$H_{0.2}RuO_{2.1}$）に、酸化ルテニウムナノシートを得る剥離剤としての１０％ＴＢＡＯＨ（テトラブチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液を加えた。層状酸化ルテニウム(水素型：$H_{0.2}RuO_{2.1}$）の濃度を、ＴＢＡＯＨとプロトンとの割合で、TBA^+/H^+＝１．５、固液比＝４ｇ／Ｌとした。その後、層状酸化ルテニウム(水素型：$H_{0.2}RuO_{2.1}$）を蒸留水に加え、１０日間振とうさせた。この方法で単層剥離させた酸化ルテニウムナノシートを２０００ｒｐｍで３０分間遠心分離した後、上澄み液を回収して、超純水にて濃度を１０ｍｇ／ｍＬとした酸化ルテニウムナノシートコロイドを得た。

[0058] コロイド中の酸化ルテニウムナノシートの寸法は以下のようにして測定した。先ず、シリコンウエハを１質量％ポリビニルアルコール－ポリジアリルアミン共重合ポリマー水溶液中に１０分間浸漬した後、水で数回洗浄し、乾燥した。次に、１０ｍｇ／ｍＬとした酸化ルテニウムナノシートコロイドを希釈して０．０８ｍｇ／ｍＬの酸化ルテニウムナノシート水分散液とし、この水分散液に２分浸漬した後、水で数回洗浄し、乾燥した。酸化ルテニウムナノシートの寸法は、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）像の観察画像から測定した。具体的には、鱗片形状の酸化ルテニウムナノシートについて、最大長さとその最大長さの中点で直交する長さとを測定し、それらの平均を出して「寸法」とした。これを７０～８０箇所繰り返した。その結果、酸化ルテニウムナノシートの寸法は、１５０ｎｍ以５５０ｎｍ以下の酸化ルテニウムナノシートが全体の７０％以上であり且つモード径が２００ｎｍ以上４５０ｎｍ以

下であった。

[0059] ＜金属ルテニウムナノシート／カーボン担体の作製＞

次に、酸化ルテニウムナノシートコロイドを用いて酸化ルテニウムナノシートをカーボン担体に担持させた。その後、酸化ルテニウムナノシートを還元して、金属ルテニウムナノシートが担持したカーボン担体を作製した。

[0060] 具体的には、先ず、酸化ルテニウムナノシートを高比表面積カーボンと組み合わせるために、１０ｍｇ／ｍＬとなるようにカーボンを超純水１５ｍＬ中に加えた。そして、撹拌と超音波処理をそれぞれ３０分間行って分散させ、カーボン分散溶液を得た。次に、このカーボン分散溶液に、酸化ルテニウムナノシートが１０質量％でカーボン担体に担持するように、任意量の酸化ルテニウムナノシートコロイドを撹拌しながらゆっくり滴下した。酸化ルテニウムナノシートコロイドの濃度は任意に調整できるが、ここでは上記のように１０ｍｇ／ｍＬとした。さらに、均一な反応を確保するために、撹拌、超音波処理、６０℃での静置、デカンテーション（中性になるまで水洗浄）を順に行った。その後、１２０℃で１２時間乾燥させた後に粉砕して、「酸化ルテニウムナノシート／カーボン担体」を得た。得られた「酸化ルテニウムナノシート／カーボン担体」をアルミナボートに載せ、管状炉にて水素と窒素との還元雰囲気下で１２０℃、２時間焼成して還元した。水素流量は１０ｃｃ／分、窒素流量は１５０ｃｃ／分で、これらのガスを混合して管状炉へ流した。焼成後に粉砕して、「金属ルテニウムナノシート／カーボン担体」を得た。

[0061] ＜金属ルテニウムナノシートコア／白金シェルの作製＞

次に、金属ルテニウムナノシートの表面に白金原子層を設けて、「金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル」からなるコアシェル構造型ナノシートを作製した。

[0062] 具体的には、先ず、２－プロパノール／超純水溶液（７５／２５体積割合）１０ｍＬに、上記で得られた「金属ルテニウムナノシート／カーボン担体」５ｍｇを混合して、触媒分散液を準備した。この触媒分散液には、試験電

極に対して良好な密着性を確保するためのプロトン伝導性バインダーとして、５質量％のナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ、デュポン社の登録商標）溶液４５μＬを加えた。こうして得られた触媒分散液を３０分間超音波処理した。

[0063] 金属ルテニウムナノシートの表面に白金原子層を設けるためには、「金属ルテニウムナノシート／カーボン担体」を電極上に設け、電気化学的手段であるアンダーポテンシャル析出法を適用する必要がある。そのために用いる電極として、直径６ｍｍのグラッシーカーボンを用い、予め０．０５μｍの酸化アルミニウム粉末を用いてその端面をバフ研磨した。その後、真空中で６０℃にて乾燥させた。この電極端面の表面は、０．５MH_2SO_4（２５℃）電解液を使用して電気化学的な表面清浄化を行った（Ｅ＝０．０５～０．８Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ、ｖ＝５０ｍＶ／ｓ）。表面洗浄した電極端面に上記した触媒分散液を滴下して、実験に供する電極を作製した。このときの電極の端面上における金属ルテニウムナノシートの重量は０．４５μｇであった。この電極を室温で自然乾燥させ、その後６０℃での真空乾燥を３０分間行った。

[0064] この電極を、窒素ガスで脱気した２ｍＭ硫酸銅を含む０．５MH_2SO_4中で、可逆水素電極（ＲＨＥ）に対して０．３Ｖで２０分間保持した。こうして、金属ルテニウムナノシートの表面上に銅の単原子層をアンダーポテンシャル析出させた。この電極を、脱気した０．５Ｍテトラクロロ白金（ＩＩ）酸カリウム水溶液に素早く浸漬し、そのまま２０分間経過させることで、銅原子を白金原子に置換して、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：１回）からなるコアシェル構造型ナノシートを得た。なお、このアンダーポテンシャル析出と白金置換とによるＵＰＤ－白金置換法の回数は繰り返すことができ、括弧内は繰り返し回数を示す。

[0065] ［各測定とその結果］

＜電気化学的測定＞

得られたコアシェル構造型ナノシートの電気化学的測定は、標準的な三電極型の電気化学セルを用いたＲＤＥ（回転電極）測定で行った。試料電極と

して、上記したコアシェル構造型ナノシートを設けた直径６ｍｍのグラッシーカーボンを用いた。カウンター電極として、炭素繊維（ＴｏｈｏＴｅｎａｘ社製、ＨＴＡ－３Ｋ、フィラメント番号：３０００）を用いた。参照電極として、可逆水素電極（ＲＨＥ）を用いた。ＲＤＥ測定は、０．１ＭのＨＣＩＯ$_4$電解液中で行った。以下の電気化学的測定は、このＲＤＥ測定で行った。

[0066] ＜各種の触媒形態の観察＞

図３（Ａ）は、金属ルテニウムナノシートをカーボンに担持した電極触媒である。図３（Ｂ）は、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒である。図３（Ｃ）は、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：４回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒である。図３（Ｂ）と図３（Ｃ）に示すコアシェル構造型ナノシートは、いずれもナノシート形態が観察できた。

[0067] ＜電気化学的活性表面積の評価実験＞

図４は、ＵＰＤ－白金置換法による白金原子層の形成ステップの繰り返し回数（１回～５回）と、得られた金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：１回～５回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒における電気化学的活性表面積（ＥＣＳＡ）との関係を示すグラフである。

[0068] 電気化学的活性表面積（ＥＣＳＡ）の評価は、上記したＲＤＥ測定用の試料電極を用い、サイクリックボルタモグラムの結果を利用して行った。具体的には、ＵＰＤ－白金置換法を１回～５回行ったそれぞれの試料電極を用い、サイクリックボルタモグラムの水素吸着領域における電気量から電気化学的活性表面積（ＥＣＳＡ）を算出した。ＥＣＳＡは、ＵＰＤ－白金置換法を繰り返すことで増加し、特に、１回と２回の差が大きかった。また、２回以降は、徐々に増加した。１回と２回の大きな差は、金属ルテニウムナノシートの表面の白金原子層の被覆割合に基づいているものと考えられる。１回で

は白金原子層が十分に被覆しておらず、２回以上繰り返すことにより、白金原子層が十分に被覆していることを示している。また、２回以上繰り返すことによる増加は、表面のラフネス（微細粗さ）が増加したことに起因すると考えられる。なお、従来公知のＰｔナノ粒子（平均直径３ｎｍ）／カーボン担体のＥＣＳＡは、７９m^2／（ｇ－Ｐｔ）であったので、この実験例１で得られたコアシェル構造型ナノシートによって、１．６倍～１．９倍のＥＣＳＡの増加が確認できた。

[0069] ＜ＣＯ酸化反応活性の評価実験＞

図５（ａ）は、Ｐｔナノ粒子をカーボンに担持した従来公知の電極触媒（「Ｐｔナノ粒子／Ｃ」で表す。）について、白金量で割付けたＣＯストリッピングボルタモグラムである。図５（ｂ）は、ＰｔＲｕ合金ナノ粒子をカーボンに担持した従来公知の電極触媒（「ＰｔＲｕ／Ｃ」で表す。）について、ＰｔＲｕ量で割付けたＣＯストリッピングボルタモグラムである。図５（ｃ）は、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなる本発明のコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒について、ＰｔＲｕ量で割付けたＣＯストリッピングボルタモグラムである。

[0070] 図５（ａ）に示すように、Ｐｔナノ粒子／Ｃでは、ＣＯ酸化ピーク電位が０．７９Ｖ程度であったが、ＰｔＲｕ合金／Ｃでは、ＣＯ酸化ピーク電位が０．５７Ｖに低下し、ＣＯ酸化反応活性が向上していた。金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートでは、ＣＯ酸化ピーク電位が０．５７Ｖであり、ＰｔＲｕ／Ｃと同等のＣＯ酸化反応活性であることがわかった。このことから、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートをアノード触媒として利用することが期待できる。

[0071] ＜水素酸化反応活性の評価実験＞

図６（ａ）は、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白

金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒について、ＰｔＲｕ量で割付けた水素中でのリニアスイープボルタモグラムである。図６（ｂ）は、ＰｔＲｕナノ粒子をカーボンに担持した電極触媒について、ＰｔＲｕ量で割付けた水素中でのストリッピングボルタモグラムである。

[0072] 図６に示すように、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートについての水素酸化反応の電流値は、ＰｔＲｕ／Ｃの電流値よりも高く、水素酸化反応活性が高かった。

[0073] ＜ＣＯ耐性の評価実験＞

ＣＯ／H_2に対する水素酸化反応活性は、水素酸化反応にかかる電流値の低下速度を評価することで、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートのＣＯ耐性を検討した。図７（ａ）は、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒について、ＰｔＲｕ量で割付けた３００ｐｐｍＣＯ／H_2中でのクロノアンペログラムである。図７（ｂ）は、ＰｔＲｕナノ粒子をカーボンに担持した電極触媒について、ＰｔＲｕ量で割付けた３００ｐｐｍＣＯ／H_2中でのクロノアンペログラムである。

[0074] 図７（ａ）に示すように、測定開始１時間（３６００秒）後でも、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートの水素酸化反応電流は、図７（ｂ）のＰｔＲｕ／Ｃよりも高かった。このことから、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートは、高いＣＯ耐性を有することがわかった。

[0075] また、耐久試験後でも、図８（ａ）に示すように、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートの水素酸化反応（ＨＯＲ）電流は、ほとんど減少していない

ことに加え、図８（ｂ）のＰｔＲｕ／Ｃよりも高かった。このことから、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートは、高い耐久性を有することがわかった。

[0076] ＜ＯＲＲ活性の評価実験＞

図９（ａ）は、Ｐｔナノ粒子がカーボン担体に担持した電極触媒について、Ｐｔ量で割付けた酸化還元反応（ＯＲＲ）活性のグラフである。図９（ｂ）は、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：４回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒において、Ｐｔ量で割付けたＯＲＲ活性のグラフである。図９（ｃ）は、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：５回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒において、Ｐｔ量で割付けたＯＲＲ活性のグラフである。

[0077] 酸化還元反応（ＯＲＲ）活性については、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：４回）からなるコアシェル構造型ナノシートは、Ｐｔナノ粒子／Ｃの３．７倍の１０６８Ａ／（ｇ－Ｐｔ）であった。また、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：５回）からなるコアシェル構造型ナノシートも、Ｐｔナノ粒子／Ｃよりも高いＯＲＲ活性を示した。

[0078] ＜カソード触媒の耐久性の評価実験＞

カソード触媒の耐久性を、ＥＣＳＡの減少率で評価した。図１０（ａ）は、Ｐｔナノ粒子をカーボンに担持した電極触媒について、初期ＥＣＳＡで規格化したときのＥＣＳＡ減少率のプロットである。図１０（ｂ）は、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：４回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触媒において、初期ＥＣＳＡで規格化したときのＥＣＳＡ減少率のプロットである。図１０（ｃ）は、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：５回）からなるコアシェル構造型ナノシートをカーボンに担持した電極触

媒において、初期ＥＣＳＡで規格化したときのＥＣＳＡ減少率のプロットである。

[0079] 図１０に示すように、耐久試験において、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートにおけるＥＣＳＡの低下度合いは、Ｐｔナノ粒子／Ｃの場合よりも顕著ではなく、金属ルテニウムナノシートコア／白金シェル（ＵＰＤ－白金置換法：２回）からなるコアシェル構造型ナノシートが、Ｐｔナノ粒子／Ｃよりも高い耐久性を有することがわかった。

符号の説明

[0080] １　金属ナノシート

２　白金原子層

１０　コアシェル構造型ナノシート

請求の範囲

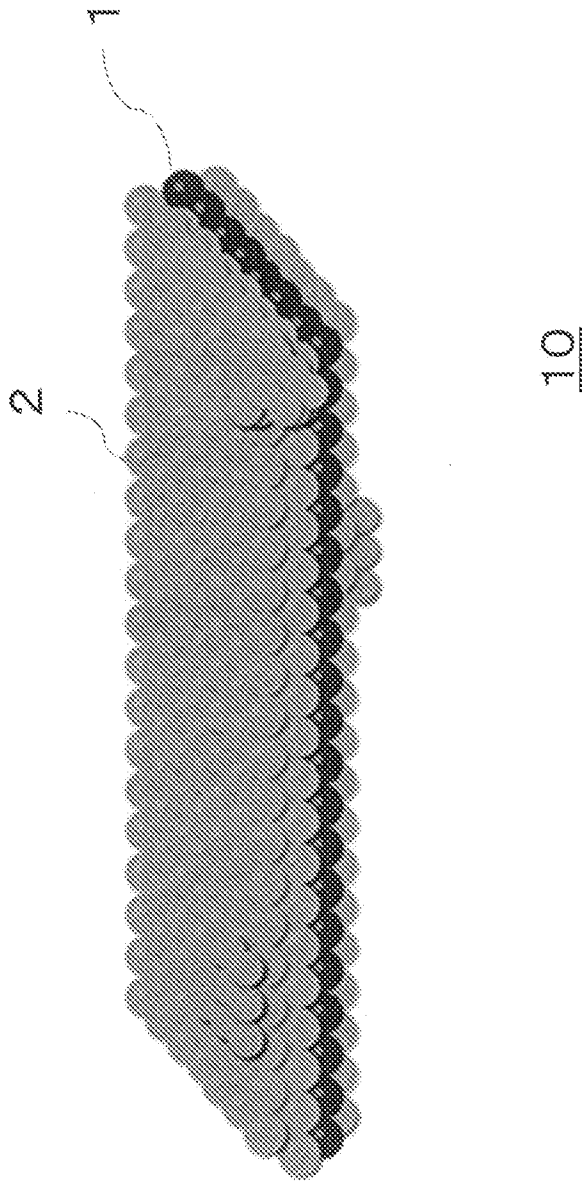
[請求項1] 金属ナノシートと、当該金属ナノシートの表面に設けられた白金原子層とを有することを特徴とするコアシェル構造型ナノシート。

[請求項2] 前記白金原子層が、前記金属ナノシートの表面の全部に設けられている、請求項１に記載にコアシェル構造型ナノシート。

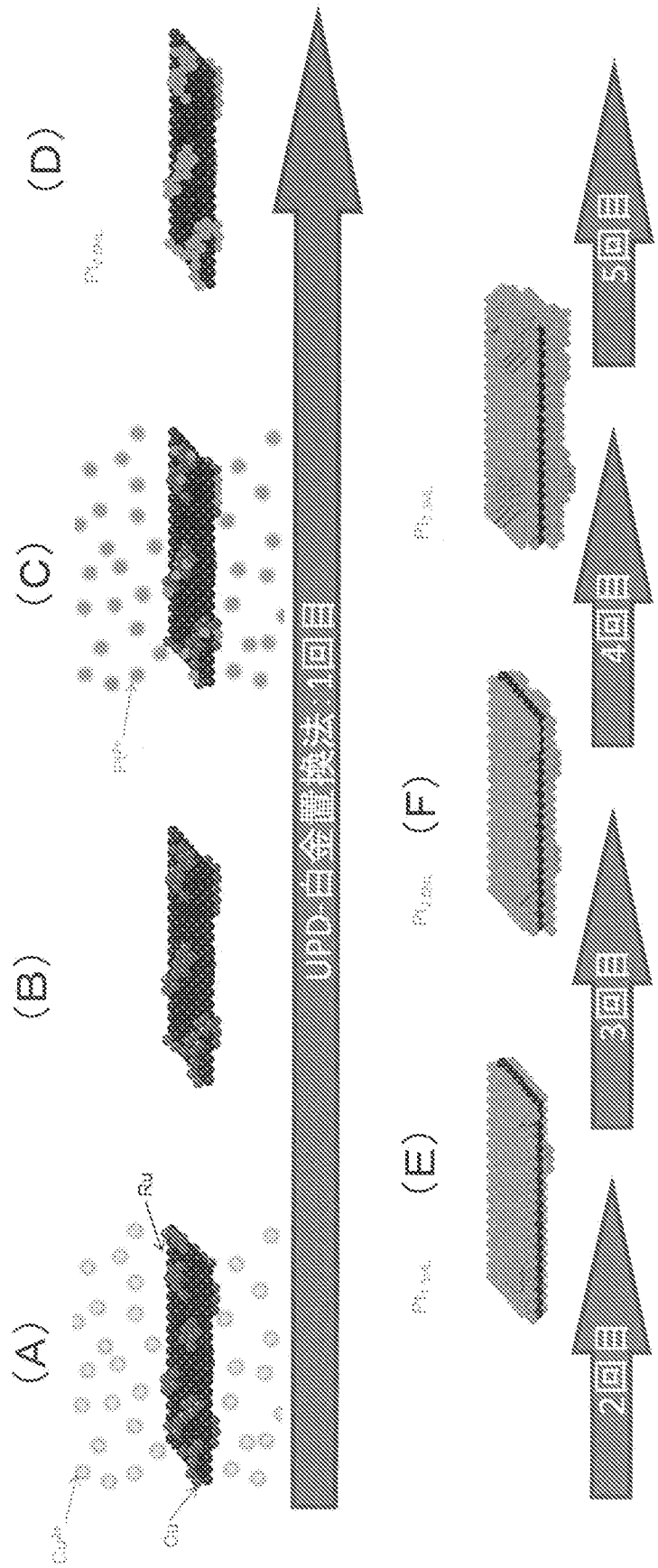
[請求項3] 電極触媒として用いられる、請求項１又は２に記載のコアシェル構造型ナノシート。

[請求項4] 前記電極触媒が、カソード触媒又はアノード触媒である、請求項３に記載のコアシェル構造型ナノシート。

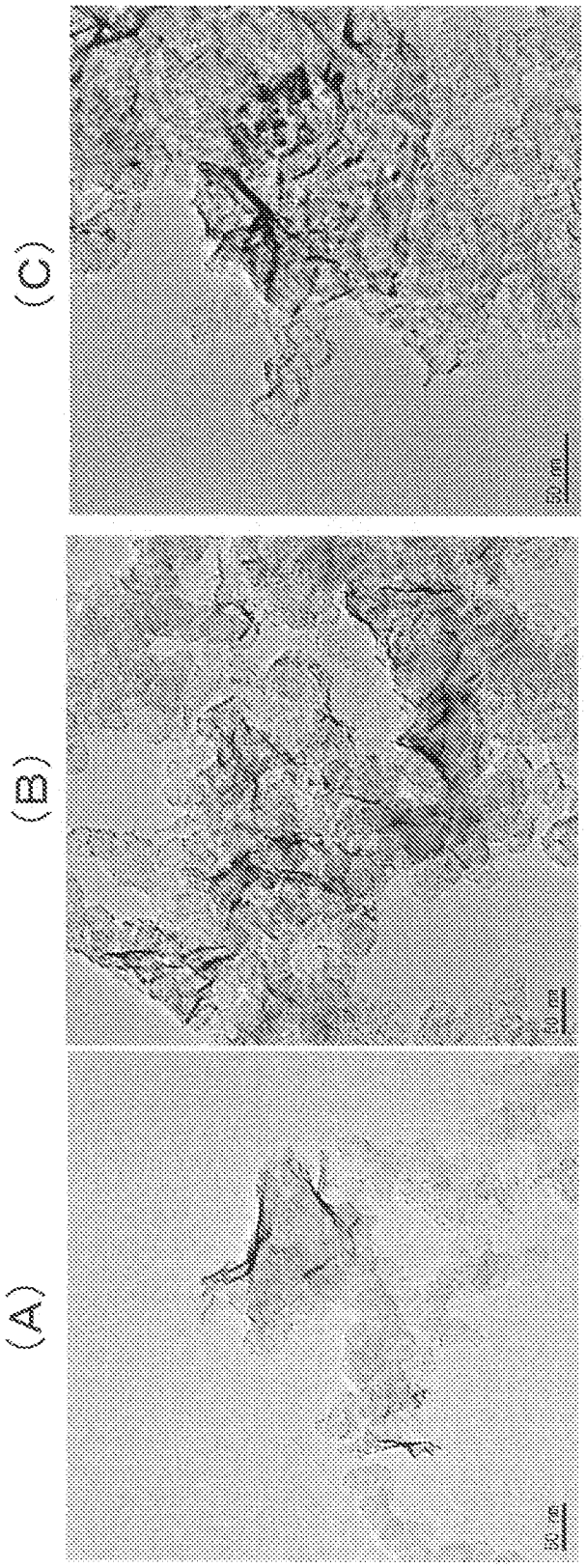
[図1]



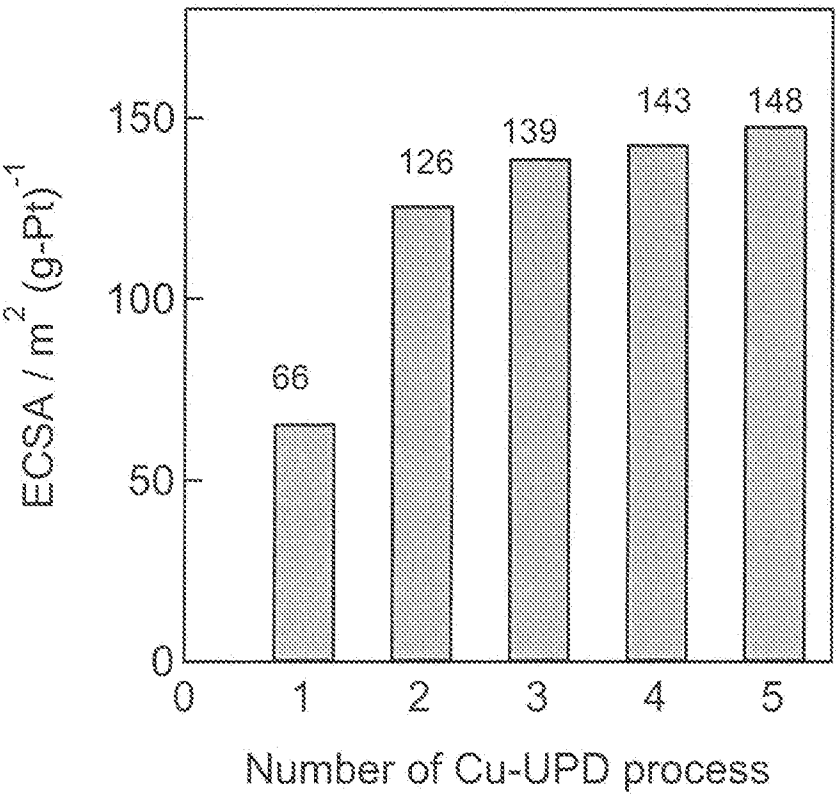
[図2]



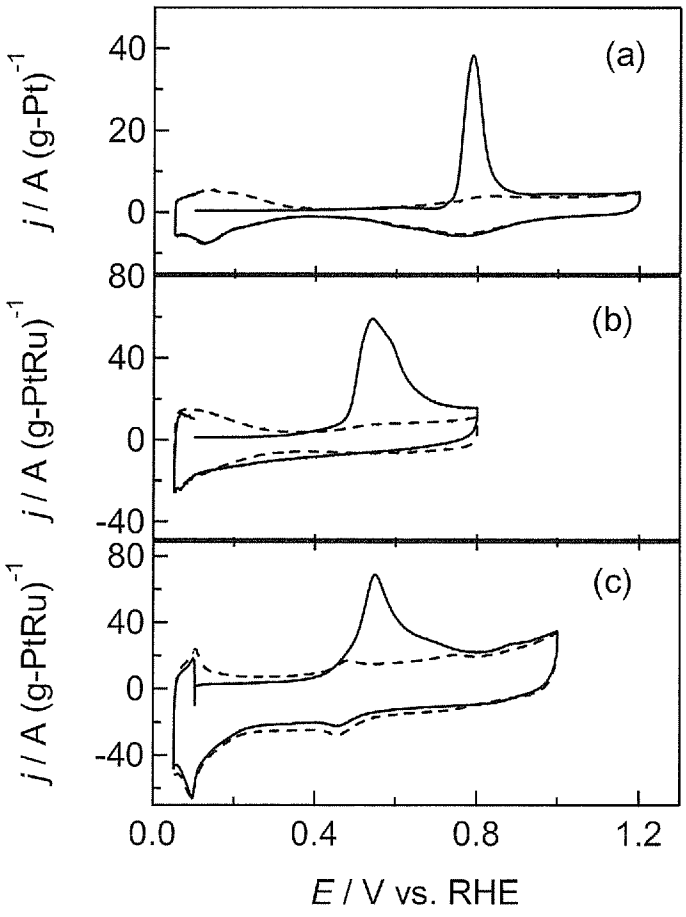
[図3]



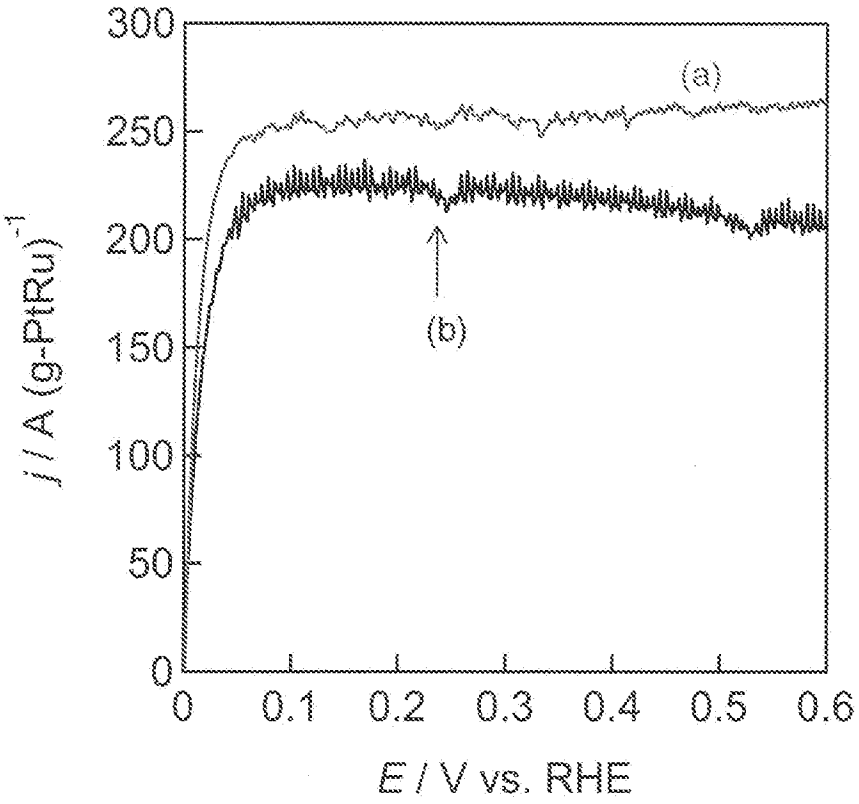
[図4]


ECSA / m^2 (g-Pt)$^{-1}$
150
100
50
0
66
126
139
143
148
0
1
2
3
4
5
Number of Cu-UPD process

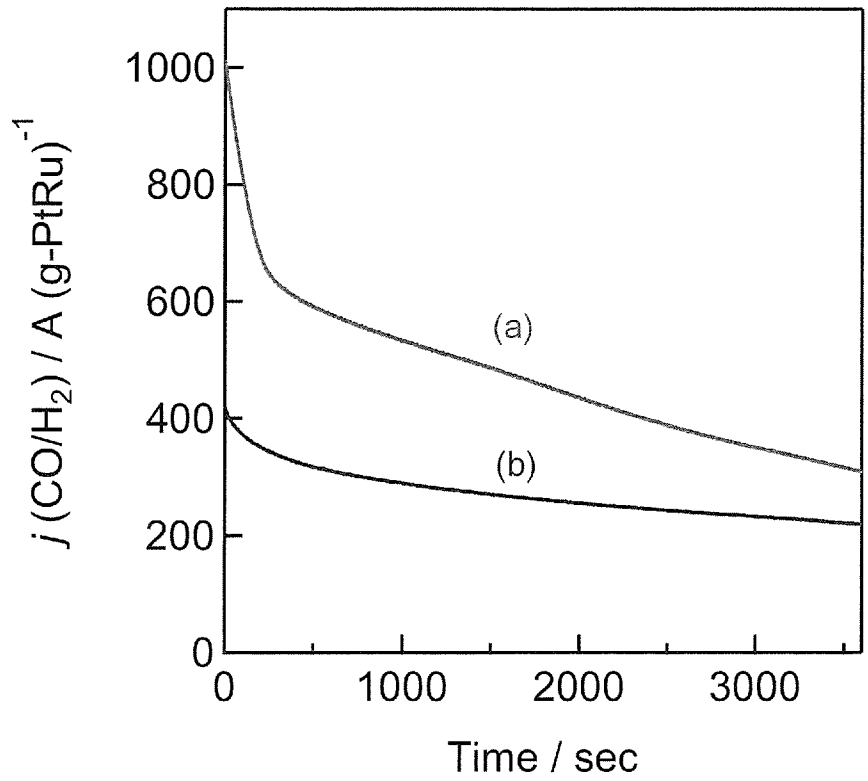
[図5]


j / A (g-Pt)$^{-1}$
j / A (g-PtRu)$^{-1}$
j / A (g-PtRu)$^{-1}$
(a)
(b)
(c)
40
20
0
80
40
0
-40
80
40
0
-40
0.0
0.4
0.8
1.2
E / V vs. RHE

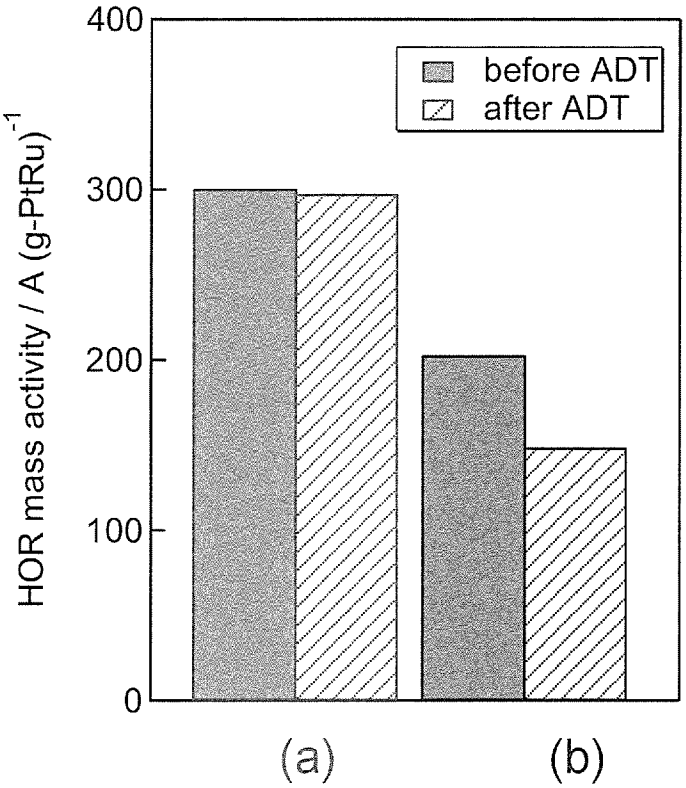
[図6]


300
250
200
150
100
50
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
(a)
(b)
j / A (g-PtRu)-1
E / V vs. RHE

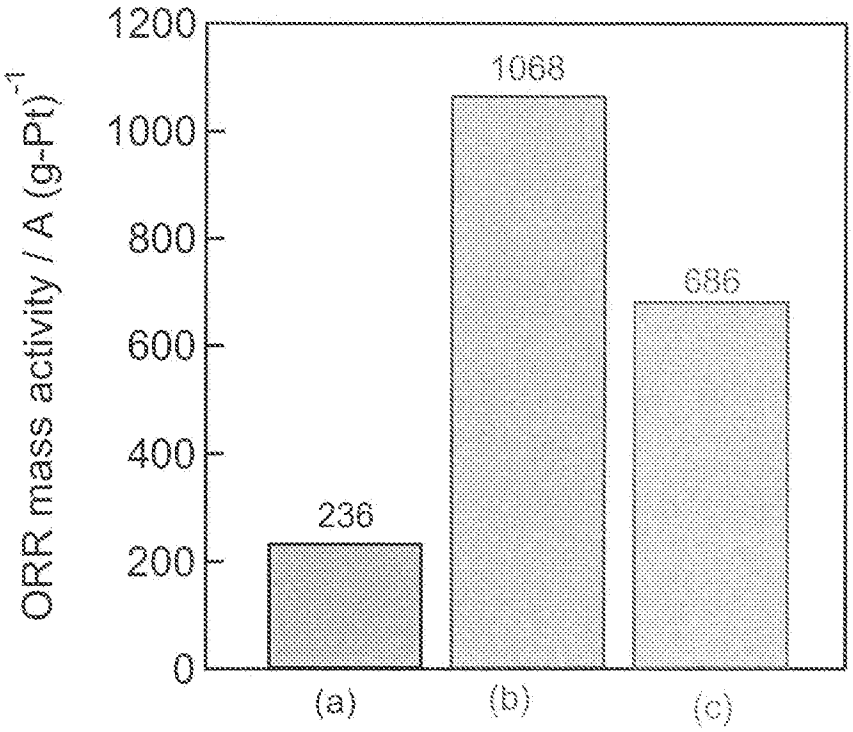
[図7]


1000
800
600
400
200
0
0
1000
2000
3000
(a)
(b)
j (CO/H2) / A (g-PtRu)-1
Time / sec

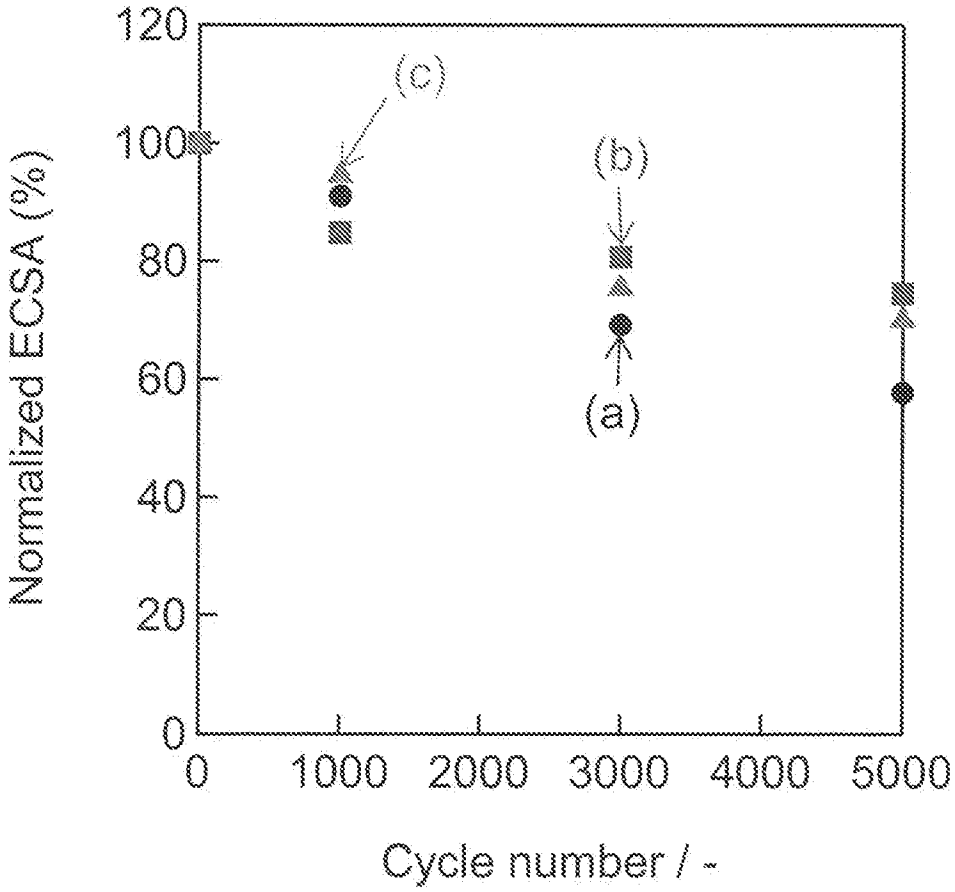
[図8]


400
300
200
100
0
HOR mass activity / A (g-PtRu)-1
before ADT
after ADT
(a)
(b)

[図9]


1200
1000
800
600
400
200
0
ORR mass activity / A (g-Pt)-1
236
1068
686
(a)
(b)
(c)

[図10]


120
100
80
60
40
20
0
Normalized ECSA (%)
(c)
(b)
(a)
0
1000
2000
3000
4000
5000
Cycle number / -

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/067048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J23/46(2006.01)i, *B01J35/02*(2006.01)i, *H01M4/86*(2006.01)i, *H01M4/92*(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)
B01J23/46, B01J35/02, H01M4/86, H01M4/92, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Ke YE et al., Platinum-modified cobalt nanosheets supported on three-dimensional carbon sponge as a high-performance catalyst for hydrogen peroxide electroreduction, Electrochimica Acta, 2015.10.01, Vol.178, p.270-279	1-4
X	Wenxin WANG et al., 2D ultrathin core-shell Pd@$Pt_{monolayer}$ nanosheets: defect-mediated thin film growth and enhanced oxygen reduction performance, Nanoscale, 2015.07.28, Vol.7, No.28, p.11934-11939	1-4
Y	WO 2015/146657 A1 (Kyoto University), 01 October 2015 (01.10.2015), paragraphs [0069] to [0075] (Family: none)	1-4

☒ 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	Date of mailing of the international search report
14 July 2016 (14.07.16)	26 July 2016 (26.07.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/067048

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Daisuke TAKIMOTO et al., "Ru Metal Nanosheet to PtRu/C no Fukugo Shokubai ni yoru Tai CO Hidokusei to Taikyusei no Kojo", Abstracts of Annual Meeting of the Electrochemical Society of Japan (CD-ROM), 09 March 2015 (09.03.2015), vol.82nd, p.ROMBUNNO.PS61	1-4
Y	Minoru INABA, "Kotai Kobunshigata Nenryo Denchi Cathode-yo Shokubai no Kaihatsu Tei Hakukinka Gijutsu", Petrotech, 01 July 2010 (01.07.2010), vol.33, no.7, pages 487 to 490	1-4
Y	JP 2011-212666 A (the Doshisha), 27 October 2011 (27.10.2011), claims 1, 7 & WO 2011/115012 A1	1-4
Y	JP 2011-134477 A (Shinshu University), 07 July 2011 (07.07.2011), claims 1, 6 (Family: none)	1-4
Y	Lijun YANG et al., Tuning the Catalytic Activity of Ru@Pt Core-Shell Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction by Varying the Shell Thickness, The Journal of Physical Chemistry C, 2013.01.31, Vol.117, No.4, p.1748-1753	1-4
Y	JP 2014-239033 A (W. L. Gore & Associates, Co., Ltd.), 18 December 2014 (18.12.2014), claims 1, 12; paragraph [0001] & US 2016/0126560 A1 paragraph [0001]; claims 1, 12 & WO 2014/181873 A1 & EP 2995378 A1	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６７０４８

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/46(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/92(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.　B01J23/46, B01J35/02, H01M4/86, H01M4/92, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	Ke YE et al., Platinum-modified cobalt nanosheets supported on three-dimensional carbon sponge as a high-performance catalyst for hydrogen peroxide electroreduction, Electrochimica Acta, 2015.10.01, Vol.178, p.270-279	1-4
X	Wenxin WANG et al., 2D ultrathin core-shell Pd@$Pt_{monolayer}$ nanosheets: defect-mediated thin film growth and enhanced oxygen reduction performance, Nanoscale, 2015.07.28, Vol.7, No.28, p.11934-11939	1-4

☑　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
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１４．０７．２０１６	２６．０７．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　３６３７
磯部　香
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	関連する請求項の番号
Y	WO 2015/146657 A1 (国立大学法人京都大学) 2015.10.01, [0069]-[0075] (ファミリーなし)	1-4
Y	滝本大裕他，ＲｕメタルナノシートとＰｔＲｕ／Ｃの複合触媒による耐ＣＯ被毒性と耐久性の向上，電気化学会大会講演要旨集 (CD-ROM), 2015.03.09, Vol.82nd, p.ROMBUNNO.PS61	1-4
Y	稲葉稔，固体高分子形燃料電池カソード用触媒の開発 低白金化技術，ペトロテック，2010.07.01, Vol.33, No.7, p.487-490	1-4
Y	JP 2011-212666 A (学校法人同志社) 2011.10.27, 請求項1, 7 & WO 2011/115012 A1	1-4
Y	JP 2011-134477 A (国立大学法人信州大学) 2011.07.07, 請求項1, 6 (ファミリーなし)	1-4
Y	Lijun YANG et al., Tuning the Catalytic Activity of Ru@Pt Core-Shell Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction by Varying the Shell Thickness, The Journal of Physical Chemistry C, 2013.01.31, Vol.117, No.4, p.1748-1753	1-4
Y	JP 2014-239033 A (日本ゴア株式会社) 2014.12.18, 請求項1, 12, [0001] & US 2016/0126560 A1, [0001], 請求項1, 12 & WO 2014/181873 A1 & EP 2995378 A1	1-4