

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2011年9月9日(09.09.2011)



PCT



(10) 国際公開番号  
WO 2011/108162 A1

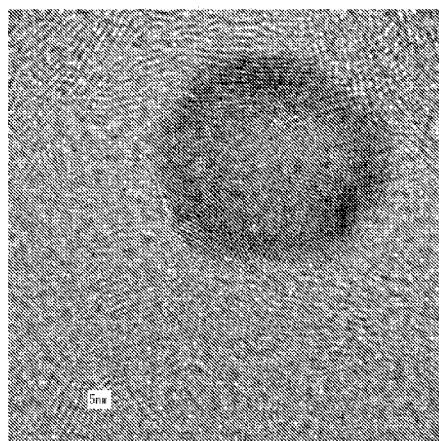
- (51) 国際特許分類:  
*B01J 23/89* (2006.01) *H01M 4/88* (2006.01)  
*B01J 35/08* (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)  
*B01J 37/16* (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071341
- (22) 国際出願日: 2010年11月30日(30.11.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2010-044101 2010年3月1日(01.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ノリタケカンパニーリミテド(NORITAKE CO., LIMITED) [JP/JP]; 〒4518501 愛知県名古屋市中区則武新町三丁目1番36号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 伊藤 雅章 (ITO, Masaaki) [JP/JP]; 〒4518501 愛知県名古屋市中区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 安部 誠(ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号47
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: CATALYST HAVING METAL MICROPARTICLES SUPPORTED THEREON, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 金属微粒子担持触媒体及びその利用

[図2]

FIG.2



5nm

(57) Abstract: Disclosed is a process for producing a catalyst having metal microparticles supported thereon, which comprises the steps of: producing microparticles each comprising a poor metal; forming a shell part comprising a noble metal on the surface of each of the poor metal microparticles that serve as cores, thereby producing the catalyst; and collecting the catalyst from a reaction solution. In the catalyst having metal microparticles supported thereon which is produced by the process, the poor metal microparticles are used as cores, and therefore the amount of the noble metal to be used can be reduced and the cost for producing the catalyst can also be reduced. In the catalyst, the shell part comprising the noble metal is used, and therefore an excellent catalytic activity can be achieved. The catalyst having metal microparticles supported thereon which is produced by the process can be used for the formation of a catalyst layer to be used in, for example, a polymer electrolyte fuel cell (PEFC).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/108162 A1



---

本発明の金属微粒子担持触媒体の製造方法は、卑金属から成る微粒子を生成する工程と、卑金属微粒子をコアとしてその表面に該貴金属から成るシェル部分を形成する工程と、触媒体を反応液から回収する工程とを包含する。かかる製造方法によって作製された金属微粒子担持触媒体は、コアとして卑金属微粒子を備えているため、貴金属の使用量を減らしてコスト上昇の抑制を実現できる。また、貴金属から成るシェル部分を備えているため、優れた触媒活性を奏する。そして、本発明の製造方法によって作製された金属微粒子担持触媒体は、例えば高分子電解質型の燃料電池（PEFC）における触媒層を形成する際に用いることができる。

## 明 細 書

### 発明の名称： 金属微粒子担持触媒体及びその利用

#### 技術分野

[0001] 本発明は、触媒活性のある貴金属を含む金属微粒子をカーボン担体に備える金属微粒子担持触媒体とその製造方法に関する。また、該金属微粒子担持触媒体の利用に関する。詳しくは、該金属微粒子担持触媒体を電極触媒として用いた燃料電池に関する。なお、本出願は2010年3月1日出願された日本国特許出願2010-044101号に基づく優先権を主張しており、当該日本国出願の全内容は本明細書中に参照として援用されている。

#### 背景技術

[0002] 触媒作用を奏する白金その他の貴金属粒子を適当な担体（例えばカーボン製の担体）の表面に担持させて成る触媒体は、排ガスの浄化目的や燃料電池の電極として幅広く利用されている。例えば、実用化が進行する高分子電解質型の燃料電池（PEFC：固体高分子形燃料電池とも呼ばれる。）の電極触媒として、カーボン担体に触媒作用を奏する貴金属（典型的には白金族元素）の粒子が担持された貴金属担持触媒体が使用されている。

[0003] このような貴金属担持触媒体の開発に求められるものの一つに製造コストを下げる事が挙げられる。即ち、高コストの要因となる白金等の貴金属の使用量（担持量）を触媒性能を低下させることなく削減することである。かかる目的を実現するための一つの方策として考えられるのは、貴金属粒子を微粒子化すること、即ち平均粒子径をnmオーダー（典型的には電子顕微鏡（例えばTEM）による観察に基づく平均粒子径が1nm～100nm程度）まで小さくする所謂ナノ粒子化することである。ナノ粒子化により貴金属粒子における露出表面積が大きくなり、単位質量当たりの貴金属（白金等）の使用量を減らすことができる。

しかし、ナノ粒子化を過度に進めると触媒活性の低下がみられ、触媒体としての性能維持の観点からは好ましくない。例えば、白金（Pt）をナノ粒

子化した場合、1粒当たりの酸素還元活性は、粒径が概ね2.5 nmを下回ると顕著に低下する虞がある。従って、ナノ粒子化を進めるとしても触媒活性の維持の観点からは3 nm程度が限界であると考えられる。

- [0004] また、触媒活性を発揮し得ない粒子の内部を高価な貴金属以外の金属（即ち卑金属に属するいずれかの金属）で構成する所謂コアシェル構造の金属粒子の使用も検討されている。例えば、特許文献1には、貴金属元素の使用量を低減させるために、コバルト、鉄、ニッケルまたはタングステンから成るコア粒子の表面に白金等の貴金属元素を付着させた貴金属含有触媒が記載されている。その他、この種の関連技術として特許文献2～4が挙げられるが、これらに記載される技術は上記目的の実現に直接貢献するものではない。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特許出願公開第2008-153192号公報  
特許文献2：日本国特許出願公開第2004-149847号公報  
特許文献3：日本国特許出願公開第2004-332028号公報  
特許文献4：日本国特許出願公開第2008-297626号公報

#### 発明の概要

- [0006] しかしながら、上記の特許文献1に記載の技術では、貴金属含有触媒を製造するに当たり、カーボン製の担体に予め担持させておいたコア粒子の表面に置換めつき法、スパッタリングあるいは真空蒸着によって所定の貴金属元素を付着させている。これらの方法で得られるコア粒子とコア粒子の表面に存在する貴金属元素とから構成される触媒粒子は、その粒径が大きすぎる（例えば置換めつき法）、コア粒子の表面に貴金属元素が十分に付着されない（例えばスパッタリングや真空蒸着）等の問題があり、上記目的の実現に適するコアシェル構造の金属微粒子をカーボン等の担体上に生成するのは困難である。

- [0007] そこで、本発明は、従来とは異なる技術によって上述した目的を実現すべく創出されたものであり、貴金属の使用量を減らしてコスト上昇を抑えつつ

優れた触媒活性を奏するコアシェル構造の金属微粒子を担持する触媒体（金属微粒子担持触媒体）を提供する。また本発明は、かかる構成の触媒体を好適に製造する製造方法を提供する。また本発明は、かかる構成の触媒体を使用して構築した燃料電池（典型的にはPEFC）を提供する。

[0008] 上記目的を実現するべく、本発明によって以下の構成の金属微粒子担持触媒体の製造方法が提供される。

即ち、ここで開示される製造方法は、導電性材料から成る担体（導電性担体）と、該担体上に担持されたコアシェル構造の金属微粒子であってシェル部分が貴金属で構成されており且つコア部分が該シェル部分よりも卑な金属で構成されている金属微粒子とを備える金属微粒子担持触媒体を製造する方法である。そして、ここで開示される製造方法は、上記担体が存在し且つ上記貴金属が存在しない反応液において上記コア部分を構成するための卑金属元素を有する化合物を還元処理することによって該卑金属から成る微粒子を生成する工程と、上記担体および上記還元処理により生成された卑金属微粒子が存在する反応液に上記シェル部分を構成するための貴金属元素を有する化合物を添加し、該化合物を還元処理することによって上記卑金属微粒子をコアとしてその表面に該貴金属から成るシェル部分を形成する工程と、上記貴金属から成るシェル部分と上記卑金属から成るコア部分とを有する金属微粒子が上記担体に担持された触媒体を上記反応液から回収する工程とを包含する。

[0009] 本発明者は、上記特許文献1に記載される置換めつき法やスパッタリング法に代わるコアシェル構造の金属微粒子の形成方法について検討し、上記構成の2段階の還元処理工程を創出し、本発明を完成するに至った。

即ち、ここで開示される製造方法によると、貴金属よりもイオン化傾向が高い卑金属の化合物を導電性担体が存在し且つ目的の貴金属が存在しない反応液（典型的には分散液等）において還元処理して予め卑金属から成るコア粒子を生成する。次いで、当該反応液に目的の貴金属元素を有する化合物を添加し、該化合物を還元処理する。このことによって、予め形成しておいた

卑金属から成るコア粒子の表面に上記還元処理により還元されて析出した貴金属層を形成することができる。即ち、上記２段階の還元処理を行うことにより、卑金属から成るコア部分の表面に極薄い貴金属層（典型的には２～１０原子層程度）を形成することができる。典型的には、卑金属から成るコア部分と最表面の貴金属層との間に卑金属－貴金属合金層が形成される。

従って、上記構成の本発明の製造方法によると、触媒として機能する金属微粒子の表面に目的の貴金属を析出させつつ触媒として機能し難い金属微粒子の内面を卑金属で構成することにより、コスト増の要因となる貴金属の使用量を低減した実用性に優れた金属微粒子を担持した触媒体を提供することができる。

好ましくは、平均粒子径が３ nm～１５ nm程度の上記コアシェル構造金属微粒子が生成されるように上記還元処理の程度（処理時間や還元剤の濃度）や反応液に含ませる原料化合物の濃度を調整する。

[0010] ここで開示される製造方法の好ましい一態様では、貴金属元素を有する化合物として白金族に属する金属の塩又は錯体を使用し、且つ、卑金属元素を有する化合物として鉄族に属する金属の塩又は錯体を使用する。

このような原料化合物の組み合わせによって、２段階の還元処理を好適に行うことができ、好ましいコアシェル構造の金属微粒子を形成することができる。従って、より好ましく目的とする金属微粒子担持触媒体を製造することができる。特に、卑金属元素を有する化合物としてニッケルの塩を使用することが好ましい。

[0011] ここで開示される製造方法の好ましい他の一態様では、上記卑金属元素を有する化合物と上記担体とを含む反応液中に還元剤を添加することによって該卑金属から成る微粒子を生成し、該微粒子が生成された反応液中に貴金属元素を有する化合物を添加することによって上記卑金属微粒子の表面に該貴金属から成るシェル部分を形成する。

かかる構成の製造方法によると、コア部分（コア粒子）を形成する最初の還元処理の際に所定の還元剤を反応液に添加しておき、コア粒子の形成後に

当該反応液に卑金属と比べて容易に還元する貴金属元素を有する化合物を添加する。このことによって、目的とするコアシェル構造の金属微粒子を効率よく形成することができる。

[0012] ここで開示される製造方法の好ましい他の一態様では、上記担体として導電性カーボンから成る担体を使用する。

導電性カーボン（例えばカーボンブラック等の導電性カーボン粉体）から担体を使用することにより、導電性に優れる触媒体を製造することができる。かかる触媒体は、例えば燃料電池（例えば上述の高分子電解質型燃料電池）の電極触媒として好適に用いることができる。

[0013] また、本発明は上記目的を実現するべく、ここで開示される製造方法によって好適に製造され得る触媒体を提供する。即ち、ここで開示される触媒体は、炭素質材料から成る担体と、該担体上に担持されたコアシェル構造の金属微粒子であってシェル部分が貴金属で構成されており且つコア部分が該シェル部分よりも卑な金属で構成されている金属微粒子とを備える金属微粒子担持触媒体である。

かかる構成の金属微粒子担持触媒体は、貴金属の使用量の低減が実現されており、特にコスト面において実用性に優れる。

好ましくは、前記金属微粒子の電子顕微鏡観察に基づく平均粒子径が3 nm～15 nmであることを特徴とする。このようなコアシェル構造の金属微粒子を備えることにより、コスト増を抑制しつつ高い触媒活性を発揮することができる。特に2～10原子層程度の薄い貴金属層を備えるコアシェル構造金属微粒子を担持する触媒体が好ましい。

[0014] ここで開示される金属微粒子担持触媒体の好ましい他の一態様は、上記金属微粒子のシェル部分が白金族に属する金属（白金、ロジウム、パラジウム等）で構成されており、該金属微粒子のコア部分が鉄族に属する金属（ニッケル、鉄、コバルト等）で構成されていることを特徴とする。このような貴金属と卑金属との組み合わせから成るコアシェル構造金属微粒子は良好なコスト減を実現しつつ優れた触媒活性を発揮することができる。

[0015] ここで開示される金属微粒子担持触媒体の好ましい他の一態様は、上記担体が導電性カーボン（例えばカーボンブラック等の粉体やカーボンナノチューブのような微小構造体）により構成されていることを特徴とする。かかる構成によると、良好な導電性を実現することができるため、例えば燃料電池用触媒として好適である。

従って、本発明は、他の側面として、かかる導電性の金属微粒子担持触媒体を電極に備える燃料電池（例えば高分子電解質型燃料電池）を提供する。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1] 図1は、本発明の一実施形態に係る固体高分子形燃料電池の電極接合体の断面構成を示した図である。

[図2] 図2は、サンプル1の透過型電子顕微鏡（TEM）写真である。

[図3] 図3は、サンプル2のTEM写真である。

[図4] 図4は、サンプル3のTEM写真である。

[図5] 図5は、サンプル1のX線回折測定の結果を示すチャートである。

[図6] 図6は、サンプル2のX線回折測定の結果を示すチャートである。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事項は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識に基づいて実施することができる。

[0018] ここで開示される製造方法は、導電性材料から成る担体（以下、「導電性担体」と称する。）と、該担体上に担持されたコアシェル構造の金属微粒子であってシェル部分が貴金属で構成されており且つコア部分が該シェル部分よりも卑な金属で構成されている金属微粒子とを備える金属微粒子担持触媒体を製造する方法である。かかる製造方法は、卑金属から成る微粒子を生成する工程（1）と、該卑金属微粒子の表面に貴金属から成るシェル部分を形成する工程（2）と、当該金属微粒子が担体に担持された金属微粒子担持触

媒体を回収する工程（3）とを包含している。

[0019] 本明細書では、まず、この製造方法で好適に使用できる材料について説明する。なお、以下の説明は、本発明を限定することを意図したものではない。

[0020] まず、コアシェル構造の金属微粒子のシェル部分を構成する貴金属について説明する。当該貴金属としては、触媒として機能する金属元素を好ましく用いることができ、例えば、金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）、オスミウム（Os）、さらに上述の金属元素を含んだ化合物、又はこれらの合金、などを用いることができる。また、良好な触媒機能を発現するという観点から、上記貴金属の中でも白金族に属する金属（白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム）を特に好ましく用いることができる。

[0021] 一方、コアシェル構造のコア部分を構成する金属には、上記貴金属よりも卑な金属（即ち、上述した貴金属を除く金属元素を指す。以下の説明では、便宜上、「卑金属」と称する。）が用いられる。かかる卑金属には、例えば、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、モリブデン（Mo）、カドミウム（Cd）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、ビスマス（Bi）、タングステン（W）、さらに上述の金属元素を含んだ化合物、又はこれらの合金、などを用いることができる。さらに、かかる卑金属は、触媒としての機能は必ずしも必要とせず、製造コストならびにコア部分の安定性などの観点から選択するとよい。この場合、上述した卑金属の中でも、鉄族に属する金属（特に、鉄、ニッケル）を好ましく用いることができる。

[0022] また、ここで開示される製造方法では、上述した貴金属および卑金属は化合物の状態では製造プロセスに提供される。ここで用いられる化合物は、還元処理を行うことによって貴金属および卑金属の微粒子を生成できるものであ

ればよい。以下、各々の化合物について詳細に説明する。

[0023] 貴金属元素を有する化合物としては、上記貴金属の塩又は錯体を好ましく用いることができる。上記貴金属の塩としては、例えば、塩化物、臭化物、ヨウ化物などのハロゲン化物や、水酸化物、硫化物、硫酸塩、硝酸塩、さらには、カリウム複合酸化物、アンモニウム複合酸化物、ナトリウム複合酸化物などの複合酸化物などを用いることができる。また、上記貴金属の錯体としては、アンミン錯体、シアノ錯体、ハロゲノ錯体、ヒドロキシ錯体などを用いることができる。

また、本発明を限定するものではないが、貴金属元素を有する化合物としては白金族に属する金属（例えば白金）の塩又は錯体を用いるとよい。上記貴金属として白金を用いた場合の貴金属化合物を例示すると、塩化白金六水和物 ( $\text{H}_2(\text{PtCl}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、白金(IV)塩化物、白金(II)臭化物、白金(II)ヨウ化物、白金(IV)硫化物、テトラクロロ白金(II)酸カリウム、テトラクロロ白金(II)酸アンモニウム、ヘキサクロロ白金(IV)酸ナトリウム六水和物、白金(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナト錯体、白金(II)アセチルアセトナト錯体、などが挙げられる。

[0024] 一方、卑金属元素を有する化合物としては、上記卑金属の塩を好ましく用いることができる。上記卑金属の塩としては、例えば、塩化物、水酸化物、ホウ化物、臭化物、ヨウ化物、硫化物や；炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、しゅう酸塩、過塩素酸塩などを用いることができる。

また、本発明を限定するものではないが、卑金属元素を有する化合物としては鉄族に属する金属（例えばニッケル）の塩を用いるとよい。上記卑金属としてニッケルを用いた場合の卑金属化合物を例示すると、塩化ニッケル六水和物 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸ニッケル六水和物 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、2-エチルヘキサン酸ニッケル ( $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)$ )、硫酸ニッケル六水和物 ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、過塩素酸ニッケル六水和物 ( $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、酢酸ニッケル四水和物 ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot$

4 H<sub>2</sub>O) などが挙げられる。

[0025] 次に、コアシェル構造の金属微粒子を担持する担体について説明する。かかる担体は、導電性材料から構成されており、例えば、導電性カーボン、ZnO、SnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等やペロブスカイト系の導電性セラミックス（より好ましくは導電性カーボン）を用いることができる。導電性カーボンを担体として用いる場合、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノファイバーなど（典型的にはカーボンブラック）の微少構造体を好ましく用いることができる。かかる担体を用いると、良好な導電性を実現することができるため、例えば燃料電池に好適に使用できる金属微粒子担持触媒体を作製することができる。

また、導電性担体の平均粒子径（ここでは、電子顕微鏡観察に基づいて計測された平均粒子径を指す。以下の説明において「平均粒子径」は同様の方法で算出されたものとする。）は、例えば、10 nm～100 nmであるとよく、好ましくは20 nm～70 nm、より好ましくは30 nm～50 nm程度であるとよい。

[0026] 次に、上述した各材料を反応させる反応液について説明する。

ここで開示される製造方法における反応液は、上述した各材料を溶媒に溶かした溶液でもよいし、各材料を分散媒に分散させた分散液（本明細書中における「分散液」はゾル、ゲルを包含するものとする。）でもよい。また、反応液を構成する溶媒（分散媒）は、水系溶媒（水系分散媒）でもよいし、有機系溶媒（有機系分散媒）でもよい。

水系溶媒（水系分散媒）で反応液を構成する場合、溶媒には水や水を含んだ混合液（例えば、水とエタノールの混合溶液）を用いることができる。また、有機系溶媒（有機系分散媒）の場合には、メタノールやエタノールなどのアルコール類や；アセトン、メチルケトンのようなケトン類や；酢酸エチルのようなエステル類などの極性の高いものなどを用いることができる。

[0027] 以上、ここで開示される製造方法で好適に用いることができる材料について説明した。次に、かかる製造方法における各工程を説明する。

## [0028] 〈卑金属から成る微粒子を生成する工程（1）〉

ここで開示される製造方法では、先ず、導電性担体が存在し且つ貴金属が存在しない反応液において、コア部分を構成するための卑金属元素を有する化合物を還元処理することによって卑金属から成る微粒子を生成する。この工程（1）は、例えば、卑金属元素を有する化合物と担体とを含む反応液中に還元剤を添加することによって容易に実施できる。

[0029] この工程（1）では、先ず、コア部分を構成するための卑金属元素を有する化合物と、上述した導電性担体とを溶媒（又は分散媒）に混合させることによって上記反応液を調製する。各材料の含有量は、目的と材料の種類に応じて異なり得るため、特に限定されない。例えば、卑金属として鉄族のいずれか（例えばニッケル）を選択し、溶媒が水その他の水系溶媒（例えば水とエタノールの混合溶媒）である場合に、上述した平均粒子径が3 nm～15 nm程度のコアシェル構造金属微粒子を生成するには、例えば、卑金属化合物のモル濃度が0.5 M～4 M（より好ましくは0.75 M～2 M、例えば1 M）になるように反応液を調製することが好ましい。また、導電性担体として導電性カーボンを用いる場合、反応液100質量部に対して、かかる導電性カーボンを2質量部～20質量部（より好ましくは5質量部～10質量部）の割合で含ませることができる。

また、上記反応液を構成する際、上述の材料の他に種々の添加剤を加えることができる。かかる添加剤としては、例えば、錯化剤が挙げられる。錯化剤には、例えば、ヒドラジン-水和物（ $N_2H_4 \cdot H_2O$ ）、アンモニア水、シアン化カリウムなどを用いることができる。この錯化剤を反応液に適量加えると、上記卑金属を中心金属イオンとする錯体が反応液中で形成される。これによって、後述する還元処理において卑金属微粒子を容易に析出させることができる。

また、反応液を調整する際に、一定の範囲内に温度条件を維持しながら攪拌するとよい。このときの温度条件としては、20℃～60℃（より好ましくは30℃～50℃）程度であるとよい。また、攪拌の回転速度は、100

r p m ~ 5 0 0 r p m (より好ましくは 2 0 0 r p m ~ 3 0 0 r p m) 程度であるとよい。

[0030] 次に、この工程(1)における還元処理について説明する。かかる還元処理は、例えば、上記反応液に還元剤を添加することによって実施できる。ここで添加する還元剤には、例えば、クエン酸三ナトリウム二水和物 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、シュウ酸 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )、酢酸ナトリウム ( $\text{NaCH}_3\text{COOH}$ )、水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ )、チオ硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) などを用いることができる。還元処理の際には、この還元剤を、反応液(溶液又は分散液) 100質量部に対して0.02質量部~0.2質量部(より好ましくは0.05質量部~0.1質量部)の割合で添加するとよい。また、還元処理の際に、反応液(溶液又は分散液)にpH調整剤を添加して、pHを9~11(例えばpH9程度)に調整するとより好ましい。ここで、pH調整剤には、例えば、水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ )、アンモニア水、その他の塩基性物質を用いることができる。

また、かかる還元処理において、上記還元剤の添加後から所定の時間(1時間~6時間時間、好ましくは1時間~4時間、例えば2時間程度)、反応液を保持し続けるとよい。なお、長時間に亘って(例えば20時間以上)、反応液を保持し続けると、析出した卑金属微粒子の表面の反応性が低下して、コアシェル構造が形成されづらくなるため、好ましくない。

また、この際、反応液の温度は、20°C~60°C(より好ましくは20°C~50°C、例えば40°C)に維持するとよい。さらに、反応液を保持している間に、均質化を行うとより好ましい。かかる均質化の方法としては、例えば、超音波ホモジナイズ、超音波分散機、超音波洗浄機などが挙げられ、中でも超音波ホモジナイズを用いるとよい。この場合、超音波ホモジナイズは、15kHz~50kHz程度の周波数、100W~500W程度の出力で均質化を行うものであるとよい。

[0031] 〈卑金属微粒子の表面に貴金属から成るシェル部分を形成する工程(2)〉

ここで開示される製造方法では、次に、担体および還元処理により生成さ

れた卑金属微粒子が存在する反応液にシェル部分を構成するための貴金属元素を有する化合物を添加し、該化合物を還元処理することによって前記卑金属微粒子をコアとしてその表面に該貴金属から成るシェル部分を形成する。この工程（２）は、例えば、上述した工程（１）を経て、卑金属からなる微粒子が生成された反応液中に貴金属元素を有する化合物を添加することによって容易に実現することができる。

[0032] この工程（２）では、まず、卑金属化合物の還元処理を行った反応液に貴金属元素を有する化合物を添加する。この卑金属化合物の添加量は、目的と材料の種類に応じて異なり得るため、特に限定されない。ここで、かかる添加量の一例として、貴金属として白金族のいずれか（例えば白金）を選択し、上述の２～１０原子層のシェル部分を構成することを目的とした場合の添加量について説明する。この場合、調整後の反応液において、貴金属化合物のモル濃度が０．２Ｍ～２Ｍ（より好ましくは０．３Ｍ～１Ｍ、例えば０．５Ｍ程度）になるように混合比を定めるとよい。また、貴金属化合物を反応液に添加する際、反応液は上述した設定温度に維持されながら、攪拌されているとよい。

[0033] この工程（２）では、次に、反応液に添加した貴金属化合物を還元処理することによって卑金属微粒子（コア）の表面に該貴金属から成るシェル部分を形成する。ここで行われる貴金属化合物の還元処理は、還元剤が添加された反応液に貴金属化合物を添加することによって実施できる。すなわち、かかる還元処理は、前工程で反応液に添加された還元剤を利用することができ、貴金属化合物を反応液に添加した後に、反応系を保持することによって実施できる。また、この還元処理の際、還元剤を新たに添加してもよい。

[0034] 貴金属化合物の還元処理が行われると、反応液中で貴金属微粒子が析出する。ここで開示される製造方法では、上述した卑金属化合物の還元処理の後に、貴金属化合物の還元処理を行うといった２段階の還元処理を行っている。すなわち、前述の工程（１）における還元処理によって、貴金属微粒子よりもイオン化傾向の高い卑金属の微粒子が予め生成されており、すでに生成

されている卑金属微粒子の表面に貴金属の微粒子が析出する。これによって、卑金属微粒子をコアとしてその表面に該貴金属から成るシェル部分を形成したコアシェル構造の金属微粒子が作成される。

[0035] そして、この工程（２）の還元処理において、卑金属粒子の周辺に貴金属から成るシェル部分が形成されると、該シェル部分が反応液（溶液又は分散液）中に存在する導電性担体に付着する。このようにして、反応液（溶液又は分散液）中には、導電性担体にコアシェル構造金属微粒子が担持された触媒体（金属微粒子担持触媒体）が生成される。

[0036] 〈金属微粒子担持触媒体を回収する工程（３）〉

ここで開示される製造方法では、次に、生成された金属微粒子担持触媒体を反応液から回収する。金属微粒子担持触媒体を回収する方法としては、従来公知の種々の方法を用いることができる。かかる方法としては、例えば、反応液（溶液又は分散液）を濾過し、濾物を洗浄、乾燥する方法が挙げられる。この場合、濾物は、イオン交換水で洗浄し、60℃～120℃程度、1時間～8時間程度で乾燥させるとよい。また、金属微粒子担持触媒体を回収する方法は、上述の方法に限定されず、例えば、金属微粒子担持触媒体が生成された反応液を噴霧乾燥して気相中の粒子を捕集する方法などが挙げられる。

[0037] 以上の工程を経て、ここで開示される製造方法は貴金属から成るシェル部分と卑金属から成るコア部分とを有する金属微粒子が前記担体に担持された触媒体を製造する。

ここで開示される製造方法によると、貴金属よりもイオン化傾向が高い卑金属の化合物を導電性担体が存在し且つ目的の貴金属が存在しない反応液（典型的には分散液等の反応液中）において還元処理して予め卑金属から成るコア粒子を生成する。次いで、当該反応液に目的の貴金属元素を有する化合物を添加し、該化合物を還元処理する。このことによって、予め形成しておいた卑金属から成るコア粒子の表面に上記還元処理により還元されて析出した貴金属層を形成することができる。即ち、上記２段階の還元処理を行うこ

とにより、卑金属から成るコア部分の表面に極薄い貴金属層（典型的には2～10原子層程度）を形成することができる。

従って、上記構成の本発明の製造方法によると、触媒として機能する金属微粒子の表面に目的の貴金属を析出させつつ触媒として機能し難い金属微粒子の内面を卑金属で構成することにより、コスト増の要因となる貴金属の使用量を低減した実用性に優れた金属微粒子を担持した触媒体を提供することができる。

[0038] また、ここで開示される製造方法によって提供される触媒体は、炭素質材料から成る担体と、該担体上に担持されたコアシェル構造の金属微粒子であってシェル部分が貴金属で構成されており且つコア部分が該シェル部分よりも卑な金属で構成されている金属微粒子とを備える金属微粒子担持触媒体である。この金属微粒子担持触媒体は、触媒となる金属微粒子の中心部分に卑金属が使用されているので、貴金属の使用量が低減されており、特にコスト面において実用性に優れている。

[0039] また、上記金属微粒子担持触媒体は、担体に担持された金属微粒子の平均粒子径が1 nm～20 nm（好ましくは3 nm～15 nm、より好ましくは3 nm～10 nm）であるとよい。このようなコアシェル構造の金属微粒子を備えた触媒体は、コスト上昇を抑えつつ高い触媒活性を奏することができる。また、かかる金属微粒子では、コア部分の平均粒子径が2 nm～10 nm（典型的には4 nm）程度であるとよく、シェル部分の厚みが、1～10原子層（好ましくは2～10原子層、より好ましくは2～5原子層）程度であるとよい。上記金属微粒子担持触媒体の製造方法では、このような金属微粒子担持触媒体を作製するために、上記製造方法における種々の条件を調整することができる。

[0040] また、上述の製造方法において作製される触媒体中の金属微粒子は、卑金属から成るコア部分と貴金属から成るシェル部分との間に卑金属－貴金属合金層が形成されることがある。これは、卑金属微粒子の表面に金属微粒子が析出し始める際に、卑金属－貴金属の合金が形成されることがあるためであ

る。

[0041] また、上述の製造方法で作製した金属微粒子担持触媒体において、金属微粒子のシェル部分が白金族に属する金属で構成されており、該金属微粒子のコア部分が鉄族に属する金属で構成されているとよい。この場合、比較的安価な鉄族に属する金属をコア部分に使用し、高い触媒活性を有する白金族をシェル部分に用いているため、より好適にコスト上昇を抑えつつ高い触媒活性を奏することができる。

[0042] 上述のように、ここで開示される金属微粒子担持触媒体は、PEFCに好適に用いることができる。

[0043] 一般的なPEFCを図1に示す。図1は、PEFCの基本構造である電極接合体100を模式的に示した断面図である。この電極接合体（PEFC）100は、シート状の電解質膜10と、当該電解質膜10の一方の面（図1における左側の面）に塗布された燃料極20と、電解質膜10の他方の面（図1における右側の面）に塗布された酸化剤極30とを有している。また、燃料極20の外側の面には燃料流通層40が積層されており、酸化剤極30の外側の面には酸化剤流通層50が積層されている。そして、燃料流通層40および酸化剤流通層50の外側の面にはそれぞれ筐体60が配置されている。かかるPEFC100では、燃料極20側が負極となり、酸化剤極30側が正極となる。ここで開示される金属微粒子担持触媒体は、例えば、燃料極20に含まれる触媒体として好適に用いることができる。

[0044] かかるPEFC100に、上述した金属微粒子担持触媒体を用いる場合、金属微粒子を担持する担体に導電性カーボン（例えばカーボンブラック）を用いるとよい。また、このとき、金属微粒子のコアにはニッケルを、シェル部分には白金を用いるとよい。かかる金属微粒子担持触媒体を触媒体に用いることによって、良好な触媒活性を維持しつつ、PEFCの製造コストを低減させることができる。また、上述の電極接合体100を複数枚重ね合わせると、実用上利用し得る電圧を発生する燃料電池、即ちセルの集合体であるスタックを構成することができる。

[0045] 以上、本発明の好適な実施形態について説明した。続いて、本発明に関する実施例を説明する。なお、以下で説明する実施例は本発明を限定することを意図したものではない。

[0046] 〈例1〉

卑金属粒子としてニッケルを用い、ニッケルを有する化合物として、ニッケルの塩である塩化ニッケル六水和物 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) を用いた。ここでは、1.2gの塩化ニッケル六水和物 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) を7mlの純水に溶解し、1Mの塩化ニッケル水溶液を調製した。そして、ホットスターラーを用いて、塩化ニッケル水溶液を温度40°C、攪拌速度250rpmの環境で攪拌した。次に、攪拌した状態の塩化ニッケル水溶液に、錯化剤としてヒドラジンー水和物 ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を5.0g、還元剤としてクエン酸三ナトリウム二水和物 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を0.015g添加した。さらに、導電性担体として炭素質担体であるカーボンブラック（キャボット社製、品番：Vulcan XC72）を1.5g添加した後に、pH調製剤として50質量%水酸化ナトリウム水溶液を5.0g添加し、水溶液のpHを約9に調整した。

[0047] ここでは、貴金属を水溶液に添加する前に、導電性担体であるカーボンブラック存在下で卑金属化合物である塩化ニッケルを還元処理した。かかる還元処理は、上述のように還元剤が添加された塩化ニッケル水溶液を、40°Cに保温しながら、超音波ホモジナイザ（20kHz）で2時間分散させることによって行った。

[0048] 次に、貴金属元素を有する化合物を添加し、該化合物を還元処理した。ここでは、貴金属元素として白金を用い、白金を有する化合物として、白金の塩である塩化白金酸六水和物 ( $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) を用いた。この塩化白金酸六水和物を純水に溶解させた10質量%塩化白金酸水溶液を上記水溶液に9.9g添加した。そして、この水溶液を40°Cに保温しながら、30分間攪拌させることで塩化白金酸の還元処理を行った。

[0049] 還元処理後、水溶液をフィルタで濾過して、水溶液中に析出した粒子を回

収した。そして、回収した粒子を洗浄、乾燥して、導電性担体に金属粒子が担持された金属微粒子担持触媒体を得た。以下、上述のプロセスで得られた金属微粒子担持触媒体をサンプル1とする。

[0050] 〈例2〉

ここでは、上記サンプル1と同様のプロセスで水溶液を調製し、水溶液中の化合物を還元処理した後に、析出した粒子を回収した。ただし、ここでは、還元剤を水酸化ニッケル水溶液に添加した直後（ここでは、0分～20分程度）に塩化白金酸六水和物を水溶液に溶解させた。以下、かかるプロセスで得られた金属微粒子担持触媒体をサンプル2とする。

[0051] 〈例3〉

本例においても、上記サンプル1と同様のプロセスで水溶液を調製し、水溶液中の化合物を還元処理した後に、析出した粒子を回収した。ただし、ここでは、還元剤を水酸化ニッケル水溶液に添加した20時間後に塩化白金酸六水和物を水溶液に溶解させた。以下、かかるプロセスで得られた金属微粒子担持触媒体をサンプル3とする。

[0052] 〈各サンプルのTEM観察〉

上述の製造プロセスを経て得られたサンプル1～3を透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope、以下「TEM」と称する。）で観察した。観察結果のTEM写真を図2～4に示す。図2はサンプル1、図3はサンプル2、図4はサンプル3のTEM写真である。なお、かかるTEM写真では、導電性担体に担持されている金属粒子の透過像が観察できる。観察された金属粒子のうち、色が濃いものが白金であり、白金よりも色が薄いものがニッケルである。

[0053] 図2に示すように、サンプル1のTEM写真を観察すると、サンプル1では、カーボンブラック（導電性担体）に担持された粒子の中心部分にニッケル微粒子が形成されており、ニッケル微粒子の表面を白金微粒子が覆っていた。このことから、サンプル1で担持されている金属微粒子は、ニッケル微粒子をコアとして、その表面を白金微粒子から成るシェル部が被覆したNi

ーPtコアシェル構造の金属粒子であると解される。このことから、ニッケル化合物を還元処理してニッケル微粒子を析出させた後に、白金化合物を還元処理して白金を析出させると、好適なコアシェル構造の金属微粒子を作製することができることが分かった。

一方、図3に示すように、サンプル2で担持されている金属微粒子では、白金微粒子とニッケル微粒子とが混在していた。よって、サンプル2で担持されている金属微粒子は、白金とニッケルとの合金であると解される。このことから、ニッケル化合物の還元処理と白金化合物の還元処理とをほぼ同時のタイミングで行うと、コアシェル構造の金属微粒子は作製できず、代わりに白金とニッケルとの合金が作製されることが分かった。

また、図4に示すように、サンプル3では、ニッケル粒子と白金粒子が別々に導電性担体に担持されていた。このことから、ニッケル微粒子を析出させてから長時間に亘って反応液を保持し続けていると、ニッケル微粒子の表面の反応性が低下し、コアシェル構造が形成されなかったことが分かった。

[0054] 〈X線回折測定 (XRD)〉

次に、サンプル1およびサンプル2にXRDを行い、XRDにおける各々のサンプルのピーク値を調べた。図5はサンプル1のXRD結果、図6はサンプル2のXRD結果を示している。また、図5および6にはニッケルと白金のXRDにおけるピーク値も併せて記載している。

[0055] 図5に示すように、サンプル1のXRD結果を見ると、ニッケル特有のピーク値(44.4°付近、及び52°付近)および白金特有のピーク値(39°付近、及び47°付近)と同じピーク値が確認された。一方、図6に示すように、サンプル2のXRD結果をみると、白金およびニッケルのどちらのピーク値とも異なる位置(42°付近と48°付近)にピーク値が見られた。

[0056] かかるXRDの結果と上述のTEM観察の結果とから、サンプル2では白金とニッケルとが合金化した金属微粒子が得られたのに対して、サンプル1ではニッケルから成るコアと、白金から成るシェル部とから構成されるコア

シェル構造金属微粒子が得られたと解される。

[0057] 〈白金利用率の評価〉

次に、上述したサンプル1の白金利用率を、市販の白金微粒子担持触媒体（田中貴金属工業株式会社製、品番：TEC10E70TPM。以下の説明では「サンプルP」と称する。）の白金利用率と比較し、その性能を評価した。ここで、サンプルPは、白金のみからなる金属微粒子を担体に担持させた触媒体である。

[0058] ここでは、まず、サンプル1及びサンプルPの白金活性比表面積を、サイクリックボルタンメトリー測定（以下、「CV測定」と称する。）の測定結果に基づいて算出した。次いで、電子顕微鏡観察に基づいて、サンプル1及びサンプルPに担持されている金属微粒子の平均粒子径を測定した。そして、白金活性比表面積および平均粒子径の測定結果に基づいて、測定対象の白金利用率を算出した。この白金利用率は、平均粒子径に基づいて算出した金属微粒子の表面積で白金活性比表面積を割った値である。白金活性比表面積および平均粒子径の測定結果と、白金利用率の算出結果を表1に示す。

[0059] [表1]

表1

	サンプル1	サンプルP
活性比表面積(m <sup>2</sup> /g)	34.1	71.7
平均粒子径(nm)	10.58	3.36
白金利用率(%)	88.2	86.1

[0060] 表1に示すように、サンプル1では、白金活性比表面積が34.1 m<sup>2</sup>/gであり、平均粒子径が10.58 nmであった。かかる測定結果に基づいて、サンプル1の白金利用率を算出すると、88.2%であった。一方、サンプルPでは、白金活性比表面積が71.7 m<sup>2</sup>/gであり、平均粒子径が3.36 nmであった。かかる測定結果に基づいて、サンプルPの白金利用率を算出すると、86.1%であった。

[0061] 上述の結果が示すように、サンプル1とサンプルPの白金利用率には大きな差が見られなかった。このことから、サンプル1は、Ni/Ptコアシェ

ル構造の金属微粒子を触媒として用いることによって、純粋な白金を触媒として用いた場合と同等の触媒機能を有することができる。すなわち、上述の製造方法を用いてなる金属微粒子担持触媒体は、良好な触媒機能を維持したまま製造コストを削減することができる。

### 産業上の利用可能性

[0062] ここで開示される製造方法によって製造される金属微粒子担持触媒体は、種々の装置において触媒として用いることができる。例えば、高分子電解質型の燃料電池（PEFC）における触媒層を形成する際に用いることができる。この場合、PEFCの機能を維持したまま製造コストの削減を図ることができる。

### 符号の説明

[0063] 10 電解質膜  
20 燃料極  
30 酸化剤極  
40 燃料流通層  
50 酸化剤流通層  
60 筐体  
100 電極接合体（PEFC）

## 請求の範囲

[請求項1] 導電性材料から成る担体と、該担体上に担持されたコアシェル構造の金属微粒子であってシェル部分が貴金属で構成されており且つコア部分が該シェル部分よりも卑な金属で構成されている金属微粒子と、を備える金属微粒子担持触媒体を製造する方法であって、以下の工程：

前記担体が存在し且つ上記貴金属が存在しない反応液において、前記コア部分を構成するための卑金属元素を有する化合物を還元処理することによって該卑金属から成る微粒子を生成する工程；

前記担体および前記還元処理により生成された卑金属微粒子が存在する反応液に前記シェル部分を構成するための貴金属元素を有する化合物を添加し、該化合物を還元処理することによって前記卑金属微粒子をコアとしてその表面に該貴金属から成るシェル部分を形成する工程；および

前記貴金属から成るシェル部分と前記卑金属から成るコア部分とを有する金属微粒子が前記担体に担持された触媒体を前記反応液から回収する工程；

を包含する、金属微粒子担持触媒体の製造方法。

[請求項2] 前記貴金属元素を有する化合物として白金族に属する金属の塩又は錯体を使用し、且つ、前記卑金属元素を有する化合物として鉄族に属する金属の塩又は錯体を使用する、請求項1に記載の製造方法。

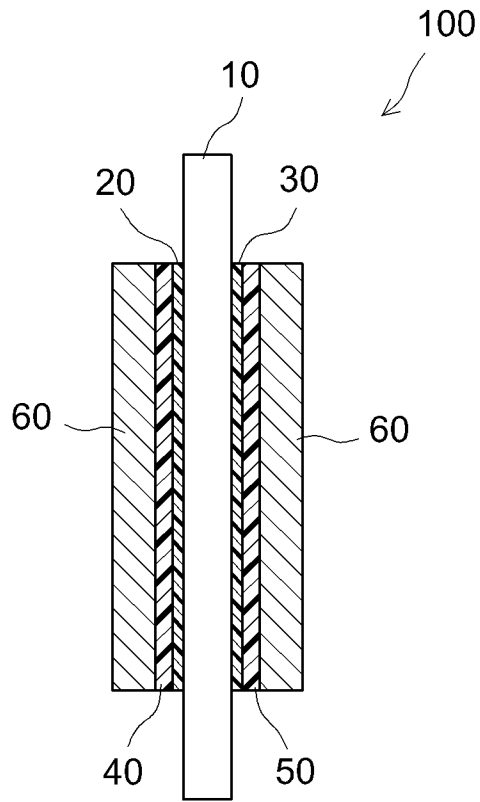
[請求項3] 前記卑金属元素を有する化合物としてニッケルの塩を使用する、請求項2に記載の製造方法。

[請求項4] 前記卑金属元素を有する化合物と前記担体とを含む反応液中に還元剤を添加することによって前記卑金属から成る微粒子を生成し、  
該微粒子が生成された反応液中に前記貴金属元素を有する化合物を添加することによって前記卑金属微粒子の表面に該貴金属から成るシェル部分を形成する、請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

- [請求項5] 前記担体として導電性カーボンから成る担体を使用する、請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] 金属微粒子担持触媒体であって、  
炭素質材料から成る担体と、  
該担体上に担持されたコアシェル構造の金属微粒子であってシェル部分が貴金属で構成されており且つコア部分が該シェル部分よりも卑な金属で構成されている金属微粒子と、  
を備え、  
請求項1～5のいずれかに記載の製造方法により製造された、触媒体。
- [請求項7] 前記金属微粒子の電子顕微鏡観察に基づく平均粒子径が3 nm～15 nmである、請求項6に記載の触媒体。
- [請求項8] 前記金属微粒子のシェル部分が白金族に属する金属で構成されており、該金属微粒子のコア部分が鉄族に属する金属で構成されている、請求項6又は7に記載の触媒体。
- [請求項9] 前記金属微粒子のコア部分がニッケルで構成されている、請求項8に記載の触媒体。
- [請求項10] 前記担体は導電性カーボンにより構成されている、請求項6～9のいずれかに記載の触媒体。
- [請求項11] 請求項10に記載の触媒体を電極に備える燃料電池。

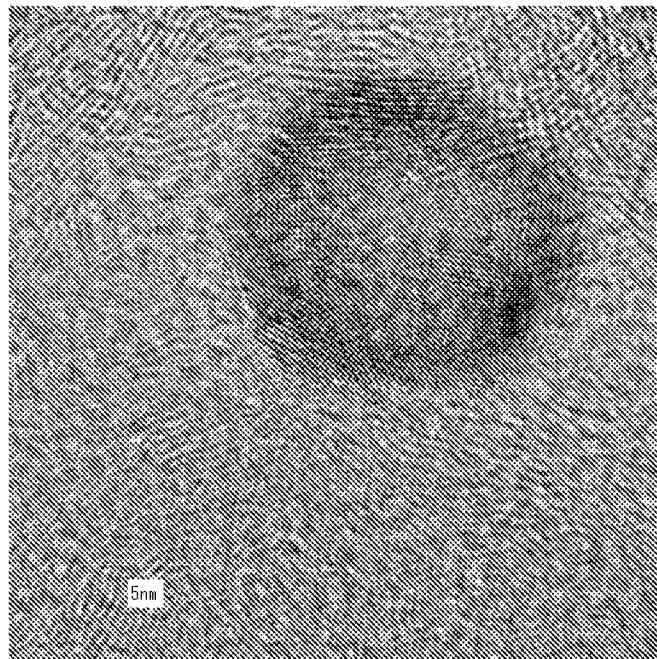
[図1]

FIG.1



[図2]

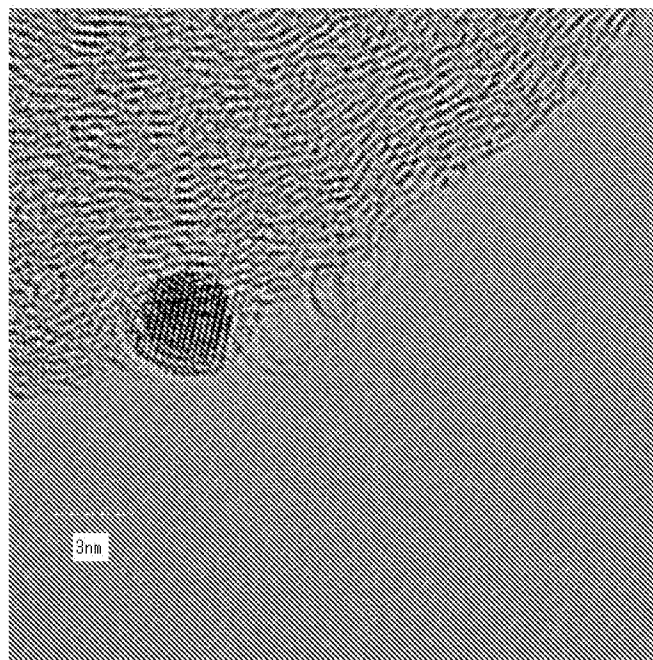
FIG.2



5nm

[図3]

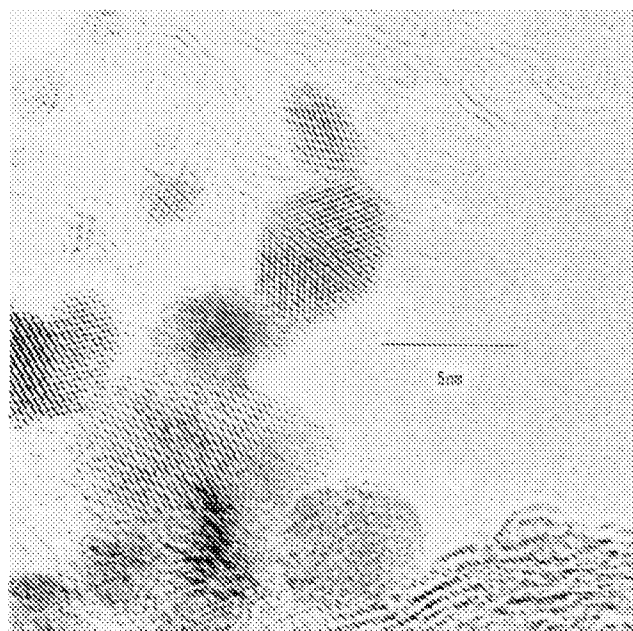
FIG.3



3nm

[図4]

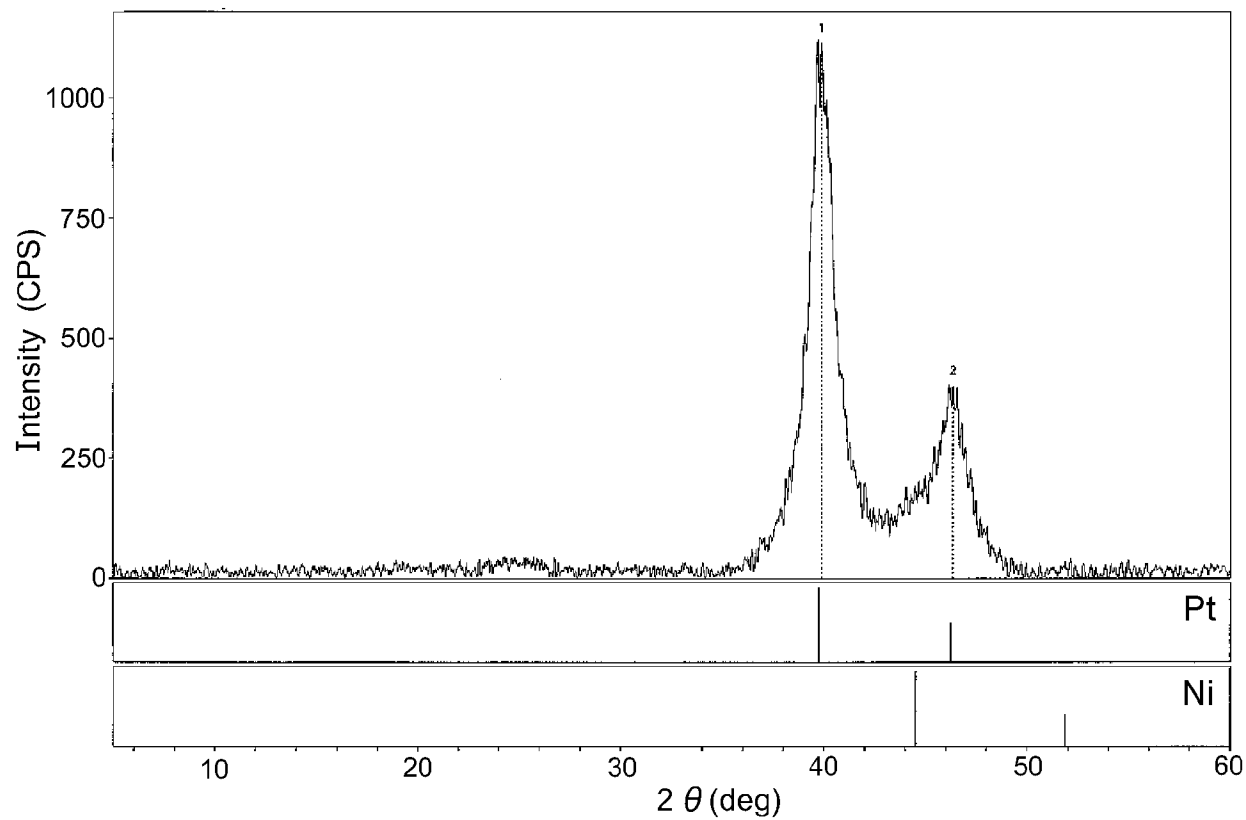
FIG.4



5nm

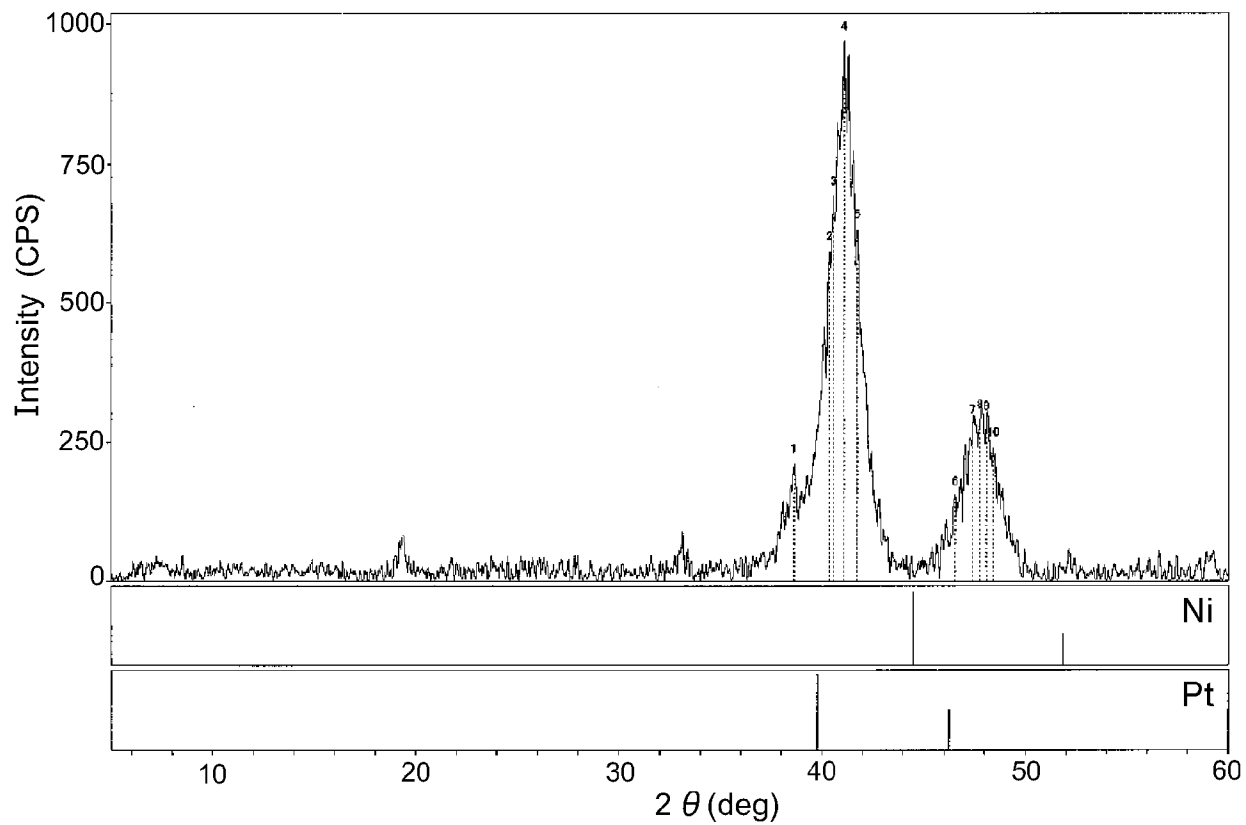
[5]

FIG.5



[6]

FIG.6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071341

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/89(2006.01)i, B01J35/08(2006.01)i, B01J37/16(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21/00-38/74, H01M4/00-4/98, 8/00-8/24

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

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

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-501344 A (Umicore AG. & Co. KG.), 21 January 2010 (21.01.2010), claims 1, 4, 6, 8 to 10, 12, 13; paragraphs [0001], [0002], [0019] to [0022], [0025] to [0028], [0039], [0047], [0048]; example 4 & WO 2008/025750 A1 & CA 2661488 A1	1-6, 8-11 7
Y	JP 2008-153192 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims; paragraphs [0001], [0010], [0011], [0014] to [0016], [0023] to [0026], [0032], [0041], [0042] (Family: none)	7

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  
18 January, 2011 (18.01.11)

Date of mailing of the international search report  
01 February, 2011 (01.02.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071341

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-034836 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 10 February 2005 (10.02.2005), claims 2 to 4, 20; paragraphs [0009], [0010], [0023] to [0025]; tables 1, 2 & US 2005/0003959 A1 & EP 1494304 A1	7
Y	JP 2005-135900 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 26 May 2005 (26.05.2005), claims; paragraphs [0001], [0020], [0025], [0033], [0035]; tables 1, 2 & US 2005/0075240 A1 & EP 1524711 A2	7
A	JP 2005-270873 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2004-149847 A (Toppan Forms Co., Ltd.), 27 May 2004 (27.05.2004), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2008-297626 A (KRI Inc.), 11 December 2008 (11.12.2008), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2004-332028 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 November 2004 (25.11.2004), entire text & US 2006/0196310 A1 & EP 1629910 A1 & WO 2004/098819 A1	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/071341

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

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

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

The invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention described in JP 2010-501344 A (Umicore AG. & Co. KG.), 21 January 2010 (21.01.2010), and does not have a special technical feature.

(continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/071341

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

Consequently, two invention groups comprising (1) the inventions in claims 1 - 5 and (2) the inventions in claims 6 - 11 have no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features, and therefore cannot be considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

The portion of the present international application, which is considered to be main invention by this International Searching Authority, is relevant to the inventions in claims 1 - 5.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/89(2006.01)i, B01J35/08(2006.01)i, B01J37/16(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J21/00-38/74, H01M4/00-4/98, 8/00-8/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-501344 A (ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト) 2010.01.21, 請求項 1, 4, 6, 8-10, 12, 13, 段落【0001】, 【0002】, 【0019】-【0022】, 【0025】-【0028】, 【0039】, 【0047】, 【0048】, 実施例 4 & WO 2008/025750 A1 & CA 2661488 A1	1-6, 8-11 7

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、一般的な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

18.01.2011

国際調査報告の発送日

01.02.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田澤 俊樹

4G

3836

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	JP 2008-153192 A (日立マクセル株式会社) 2008. 07. 03, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0010】, 【0011】, 【0014】-【0016】, 【0023】-【0026】, 【0032】, 【0041】, 【0042】 (ファミリーなし)	7
Y	JP 2005-034836 A (日産自動車株式会社) 2005. 02. 10, 請求項 2-4, 20, 段落【0009】, 【0010】, 【0023】-【0025】, 表 1, 2 & US 2005/0003959 A1 & EP 1494304 A1	7
Y	JP 2005-135900 A (日産自動車株式会社) 2005. 05. 26, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0020】, 【0025】, 【0033】, 【0035】, 表 1, 2 & US 2005/0075240 A1 & EP 1524711 A2	7
A	JP 2005-270873 A (日産自動車株式会社) 2005. 10. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-149847 A (トッパン・フォームズ株式会社) 2004. 05. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2008-297626 A (株式会社KR I) 2008. 12. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-332028 A (田中貴金属工業株式会社) 2004. 11. 25, 全文 & US 2006/0196310 A1 & EP 1629910 A1 & WO 2004/098819 A1	1-11

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

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

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

請求項1に係る発明は、文献JP 2010-501344 A（ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト）2010.01.21に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

よって、(1)請求項1-5に係る発明と(2)請求項6-11に係る発明の2つの発明群は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

そして、国際調査機関が主要な発明に関すると思われる国際出願の部分は、請求項1-5に係る発明である。

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

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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