(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
2020年4月23日(23.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/080400 A1

(51) 国際特許分類:
*B01J 35/10* (2006.01)　*H01M 4/86* (2006.01)
*B01J 23/89* (2006.01)　*H01M 4/88* (2006.01)
*B01J 37/02* (2006.01)　*H01M 8/10* (2016.01)
*B01J 37/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/040661

(22) 国際出願日：　2019年10月16日(16.10.2019)

(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 2018-197385　2018年10月19日(19.10.2018) JP

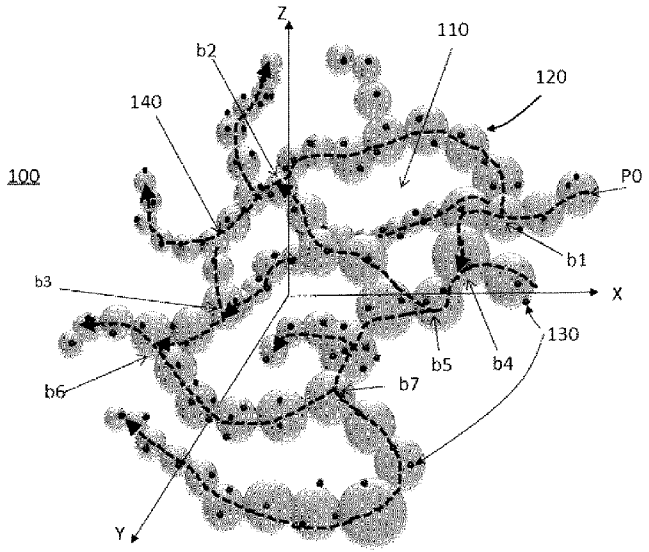
(71) 出願人: 日本化学産業株式会社 (**NIHON KAGAKU SANGYO CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒1100004 東京都台東区下谷２丁目２０番５号 Tokyo (JP). 国立大学法人山梨大学 (**UNIVERSITY OF YAMANASHI**) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目４番３７号 Yamanashi (JP).

(72) 発明者: 荒田 知里(**ARATA, Chisato**); 〒1100004 東京都台東区下谷２丁目２０番５号 日本化学産業株式会社内 Tokyo (JP). 鹿島 肇(**KASHIMA, Hajime**); 〒1100004 東京都台東区下谷２丁目２０番５号 日本化学産業株式会社内 Tokyo (JP). 柿沼 克良(**KAKINUMA, Katsuyoshi**); 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目４番３７号 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP). 内田 誠(**UCHIDA, Makoto**); 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目４番３７

(54) **Title:** SUPPORTED METAL CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 担持金属触媒及びその製造方法

図1




(57) **Abstract:** The present invention provides a carrier powder which is capable of improving the cell performance in a high-humidity environment. The present invention provides a supported metal catalyst which comprises a carrier powder and fine metal particles that are supported by the carrier powder, and which is configured such that: the carrier powder is an assembly of fine carrier particles; the fine carrier particles are fine particles of an oxide, and each fine carrier particle has a chain part that is configured by fusion bonding a plurality of crystallites into a chain shape; the crystallites have a size of 10-30 nm; the carrier powder is provided with pores; the pores comprise secondary pores that have a pore diameter of more than 25 nm but 80 nm or less as

WO 2020/080400 A1

［続葉有］

号 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP).
飯山 明裕(IIYAMA, Akihiro); 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目４番３７号 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP).

(74) 代理人: ＳＫ特許業務法人, 外 (SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾３－１２－４０ 広尾ビル４階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, JO, 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, 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:
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

determined by a BJH method; and the volume of the secondary pores per unit volume of the fine carrier particles that constitute the carrier powder is 0.313 $cm^3/cm^3$ or more.

(57) 要約：高湿環境下でのセル性能を向上させることが可能な担体粉末を提供する。 本発明によれば、担体粉末と、前記担体粉末に担持された金属微粒子とを備える担持金属触媒であって、前記担体粉末は、担体微粒子の集合体であり、前記担体微粒子は、酸化物の微粒子であり、且つ複数の結晶子が鎖状に融着結合されて構成された鎖状部を備え、前記結晶子は、サイズが１０～３０ｎｍであり、前記担体粉末は、空隙を備え、前記空隙は、ＢＪＨ法によって決定される細孔径が２５ｎｍ超８０ｎｍ以下である二次孔を有し、前記担体粉末を構成する前記担体微粒子の単位体積あたりの前記二次孔の体積が０．３１３ｃｍ$^3$／ｃｍ$^3$以上である、担持金属触媒が提供される。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 担持金属触媒及びその製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、担持金属触媒及びその製造方法に関する。本発明の担持金属触媒は、燃料電池のカソード電極触媒として好適に用いられる。

## 背景技術

[0002] 非特許文献１には、火炎法によって製造したＮｂ－ＳｎＯ$_2$ナノ粒子を８００℃で熱処理することによって担体粉末を製造し、この担体粉末を用いてカソード電極触媒を製造する技術が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0003] 非特許文献1：J. Electrochem. Soc. 2015 volume 162, issue 7, F736-F743

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0004] 非特許文献１には、Ｎｂ－ＳｎＯ$_2$にＰｔを担持した触媒に黒鉛化カーボンブラックを添加することによって、高湿環境下でのセル性能が向上する点が開示されている。しかし、黒鉛化カーボンブラックの添加は、触媒の長期安定性を損なう虞があるので、黒鉛化カーボンブラックを添加することなく、高湿環境下でのセル性能を向上させることが望まれている。

[0005] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、高湿環境下でのセル性能を向上させることが可能な担体粉末を提供するものである。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本発明によれば、担体粉末と、前記担体粉末に担持された金属微粒子とを備える担持金属触媒であって、前記担体粉末は、担体微粒子の集合体であり、前記担体微粒子は、酸化物の微粒子であり、且つ複数の結晶子が鎖状に融着結合されて構成された鎖状部を備え、前記結晶子は、サイズが１０～３０ｎｍであり、前記担体粉末は、空隙を備え、前記空隙は、ＢＪＨ法によって

決定される細孔径が２５ｎｍ超８０ｎｍ以下である二次孔を有し、前記担体粉末を構成する前記担体微粒子の単位体積あたりの前記二次孔の体積が０．３１３ｃｍ$^3$／ｃｍ$^3$以上である、担持金属触媒が提供される。

[0007] 本発明者らが鋭意検討を行ったところ、高湿環境下でのセル性能が低下するのは、触媒反応に伴って発生する水が触媒中の細孔に詰まってしまうフラッディング現象によるものであることが分かった。そして、この知見に基づき、担体微粒子を構成する結晶子のサイズが１０ｎｍ以上であり、且つ二次孔の体積が０．３１３ｃｍ$^3$／ｃｍ$^3$以上である場合には、触媒反応に伴って発生する水が触媒外に速やかに排出されるためにフラッディング現象が抑制されるので、黒鉛化カーボンブラックを添加することなく、高湿環境下でのセル性能を向上させることができることを見出し、本発明の完成に到った。

## 図面の簡単な説明

[0008] [図1]担持金属触媒１００の触媒構造のモデル図である。

[図2]図１から担体微粒子１５０を抜き出した図である。

[図3]図１における担体微粒子１５０の分枝１６０の状態を示す図である。

[図4]図１におけるガス拡散径路を示す図である。

[図5]燃料電池のモデル図を示す。

[図6]担体粉末を製造するための製造装置１の、バーナー２の中央を通る断面図である。

[図7]図６中の領域Ｘの拡大図である。

[図8]図６中のＡ－Ａ断面図である。

[図9]図８中の領域Ｙの拡大図である。

## 発明を実施するための形態

[0009] 以下、図面を用いて本発明の実施形態について説明する。以下に示す実施形態中で示した各種特徴事項は、互いに組み合わせ可能である。また、各特徴事項について独立して発明が成立する。

[0010] １．担持金属触媒１００

図１～図４に示すように、担持金属触媒１００は、複数の結晶子１２０が

鎖状に融着結合されて構成された鎖状部を有する担体微粒子１５０の集合体である担体粉末と、担体粉末に担持される金属微粒子１３０とを備える。以下、各構成について説明する。

[0011] １－１．担体微粒子１５０及び担体粉末

担体微粒子１５０は、希土類、アルカリ土類、遷移金属、ニオブ、ビスマス、スズ、アンチモン、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、タンタル、タングステンから選ばれる一種以上の元素を含む酸化物の微粒子である。希土類、アルカリ土類、ニオブ、ビスマス、アンチモン、タンタルは導電性を向上させるドーパントになる理由により好ましく、遷移金属は導電性を与える母体を構成する元素になる理由により好ましく、上記の他の元素は遷移金属以外でありながら導電性を与える母体を構成する元素になる理由により好ましい。なお、これら微粒子は強酸性条件下でも溶解しないことから、チタン、鉄、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、スズのうち少なくとも一種類が含有されていることが好ましい。

[0012] 図１～図３に示すように、担体微粒子１５０には、その分枝１６０及びその複数の分枝間に存在する孔で取り囲まれた立体的な空隙１１０が形成されている。分枝１６０は、担体微粒子１５０を構成する複数の結晶子１２０が鎖状に融着結合されて構成された鎖状部が枝として分かれた部分である。酸化剤である酸素及びまたは燃料である水素を拡散させ、担持金属触媒１００上へ輸送するガス拡散経路を上記した担体微粒子１５０の立体配置により形成されている。

[0013] 図１～図３に担持金属触媒の構造モデルの例として示したように、担体微粒子１５０は、分枝同士がつながる点（分岐点、以下単に分岐と称す場合もあり）ｂ１、ｂ２、ｂ５、ｂ４、ｂ１で囲まれた第１の孔部、分岐点ｂ１、ｂ２、ｂ３、ｂ１で囲まれた第２の孔部、分岐点ｂ２、ｂ３、ｂ６、ｂ７、ｂ５、ｂ２で囲まれた第３の孔部、分岐点ｂ１、ｂ３、ｂ６、ｂ７、ｂ５、ｂ４、ｂ１で囲まれた第４の孔部の計４つの孔部を備える。ここで各孔部（第１～第４の孔部）の分岐点で囲まれた面を孔面とすると、空隙１１０はこ

れら４つの孔面で囲まれる立体的空間である。担体微粒子１５０は、このように複数の分枝同士がつながる複数の分岐点で囲まれる孔部を複数備える。そして複数の孔部によって囲まれる立体的空間(空隙）が互いに連続して備えられた構造となっている。したがってこの空隙が酸素や水素などのガス拡散径路（ガス拡散パス）となる。図４は、図１におけるガス拡散径路を示す図である。図４では、空隙１１０のガス拡散径路（ガス拡散パス）の一例を示している。酸化剤(ガス）、燃料ガス等の流れ（ガス拡散径路）１７０は図４に示すように空隙１１０を介して所望の方向に流れることができる。つまりこの空隙１１０がガス拡散径路となる。

[0014] なお、担体微粒子１５０の簡素な構成としては、単に１つの孔部（たとえば分岐点ｂ１、ｂ２、ｂ５、ｂ４、ｂ１で囲まれた第１の孔部）を備えるようにしてもよい。この場合は、結晶子１２０の結晶子粒の厚みの分の空隙１１０を備えることになる。さらに簡素な構成としては、担体微粒子１５０は１つ以上の分枝を持つものであってもよい。この場合であっても担体微粒子１５０同士間に分枝があるために密着できずその間に空隙１１０を備えることができる。

[0015] なお、上記で孔部と記したところは、閉曲線（クローズドループ）と言い換えてもよい。あるいは、複数の上述した分岐点（たとえば分岐点ｂ１～ｂ７）を含む閉曲面に囲まれた空隙１１０を有すると言い換えることもできる。分岐点ｂ１～ｂ７としては、分枝同士がつながる担体微粒子１５０を構成する金属酸化物の結晶子の重心としてとらえることもできるし、あるいはこの結晶子上の任意の１点としてもよい。

[0016] 結晶子１２０のサイズは、１０～３０ｎｍが好ましく、１０～１５ｎｍがさらに好ましい。このサイズは、具体的には例えば、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、２０、２５、３０ｎｍであり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。結晶子１２０のサイズ（結晶子径）は、ＸＲＤパターンのピークの半値幅からシェラー式に基づいて求めることができる。結晶子１２０が小さすぎると酸化物が溶

出されやすくなって触媒の耐久性が低下する虞がある。結晶子１２０が大きすぎると二次孔体積が小さくなってフラッディング現象が起こりやすくなる虞がある。

[0017] 担体微粒子１５０の集合体は、粉末状である。このような集合体を「担体粉末」と称する。

[0018] 担体粉末中の担体微粒子１５０の平均粒子径は、０．１μｍ～４μｍが好ましく、０．５μｍ～２μｍがさらに好ましい。担体微粒子１５０の平均粒子径は、レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置によって測定することができる。

[0019] 以下、担体微粒子として酸化スズの微粒子を用いた場合について説明する。担体粉末の比表面積は、１２ｍ$^2$／ｇ以上が好ましく、２５ｍ$^2$／ｇ以上がさらに好ましい。この比表面積は、例えば１２～１００ｍ$^2$／ｇであり、具体的には例えば、１２、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、１００ｍ$^2$／ｇであり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。これらの数値は酸化スズの微粒子の場合であり、他の酸化物を用いた場合は、酸化スズと真密度が異なるため単位重量当たりの数値は異なる。従って、一般化するために、担体粉末を構成する担体微粒子の単位体積あたりの数値に換算する。酸化スズの真密度は、６．９５ｇ／ｃｍ$^3$であるので、この真密度を上述した数値に掛け合わせれば１ｃｍ$^3$あたりの比表面積に換算できる。例えば、１２ｍ$^2$／ｇは８３．４≒８３ｍ$^2$／ｃｍ$^3$、２５ｍ$^2$／ｇは１７３．７５≒１７４ｍ$^2$／ｃｍ$^3$になる。この値は、具体的には例えば、８３、８５、９０、９５、１００、１０５、１１０、１１５、１２０、１２５、１３０、１３５、１４０、１４５、１５０、１５５、１６０、１６５、１７０ｍ$^2$／ｃｍ$^3$であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。

[0020] 担体粉末に含まれる空隙１１０は、ＢＪＨ法によって決定される細孔径が２５ｎｍ以下である一次孔と、細孔径が２５ｎｍ超８０ｎｍ以下である二次孔を有する。二次孔の体積は、０．０４５ｃｍ$^3$／ｇ以上である。この数値も

酸化スズの微粒子の場合であるので、一般化するために担体粉末を構成する担体微粒子の単位体積あたりの数値を求めることにする。同様に酸化スズの真密度を掛け合わせると、０．０４５ｃｍ$^3$／ｇは、０．３１２７５≒０．３１３ｃｍ$^3$／ｃｍ$^3$となり、担体粉末１ｃｍ$^3$あたり０．３１３ｃｍ$^3$の二次孔体積を有することになる。同様に、以下に示す単位重量あたりの数値も容易に一般化（単位体積あたりの数値）することができる。

ところで、一次孔及び二次孔は、触媒反応に伴って発生する水の排出に深く関わっており、一次孔は主に触媒表面で生成した水をその一次孔に連結する二次孔へ輸送する働きをしており、二次孔は主に一次孔から運ばれた水を触媒層外に輸送する働きをする。それら一次孔及び二次孔の体積が小さすぎると、フラッディング現象が起こりやすい。本実施形態では、二次孔の体積が０．０４５ｃｍ$^3$／ｇ以上という比較的大きな値であるので、フラッディング現象が抑制される。二次孔の体積は、例えば０．０４５～０．１００ｃｍ$^3$／ｇであり、具体的には例えば、０．０４５、０．０５０、０．０５５、０．０６０、０．０６５、０．０７０、０．０７５、０．０８０、０．０８５、０．０９０、０．０９５、０．１００ｃｍ$^3$／ｇであり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。他の酸化物に一般化すると、二次孔の体積は、例えば０．３１２～０．６９５ｃｍ$^3$／ｃｍ$^3$であり、具体的には例えば、０．３１２、０．３５０、０．４００、０．４５０、０．５００、０．５５０、０．６００、０．６５０、０．６９５ｃｍ$^3$／ｃｍ$^3$であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。

[0021] 一次孔の体積／二次孔の体積の値は、０．８０以下であることが好ましい。この場合に、二次孔の体積が十分に大きくなって、フラッディング現象が抑制されやすい。この値は、例えば０．１０～０．８０であり、具体的には例えば、０．１０、０．１５、０．２０、０．２５、０．３０、０．３５、０．４０、０．４５、０．５０、０．５５、０．６０、０．６５、０．７０、０．７５、０．８０であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。

[0022] 担体粉末は、空隙率が５０％以上であることが好ましく、６０％以上であることがさらに好ましい。空隙率は、例えば５０～８０％であり、具体的には例えば、５０、５５、６０、６５、７０、７５、８０％であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。空隙率は、水銀圧入法またはＦＩＢ－ＳＥＭによって求めることができる。

[0023] 担体粉末は、安息角が５０度以下であることが好ましく、４５度以下であることがさらに好ましい。この場合、担体粉末は小麦粉と同程度の流動性を有しており、取り扱いが容易である。この安息角は、例えば２０～５０度であり、具体的には例えば、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０度であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。安息角は、落下体積法によって求めることができる。

[0024] 担体粉末の導電率は、０．００１Ｓ／ｃｍ以上であることが好ましく、０．０１Ｓ／ｃｍ以上であることがさらに好ましい。この導電率は、例えば０．０１～１０００Ｓ／ｃｍであり、具体的には例えば、０．０１、０．１、１、１０、１００、１０００Ｓ／ｃｍであり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。導電率は、ＪＩＳ規格（ＪＩＳ　Ｋ　７１９４）に基づいて測定することができる。

[0025] 担体微粒子１５０は、複数の結晶子１２０が鎖状に融着結合されて構成された鎖状部からなる分枝１６０を有しており、これ自身が電子を流す性質を備える。担体微粒子１５０は図１～図４に示すように、複数の分枝１６０を持ち、分枝同士が互いにつながる分岐点（ｂ１～ｂ７）を介して分枝同士がネットワークを組んだ状態となっており、これらの間は電気的に導電性の性質を有することになる。従って図１のＰ０点から点線で示した担体微粒子１５０の分枝１６０は、これ自体が電子伝導径路（電子伝導パス）１４０を構成している。

[0026] １－２．金属微粒子１３０

金属微粒子１３０は、触媒として機能しうる金属（例：白金）又は合金の微粒子である。担体粉末に担持される多数の金属微粒子１３０の平均粒子径

は、１～２０ｎｍであることが好ましく、３～１０ｎｍであることがさらに好ましい。この平均粒子径は、具体的には例えば、１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、２０ｎｍであり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。金属微粒子１３０の平均粒子径が１ｎｍ未満であれば、電極反応の進行と共に溶解し、また２０ｎｍより大きくなると電気化学的活性表面積が小さくなり所望の電極性能が得られない。金属微粒子１３０の平均粒子径は、担持金属触媒１００のＴＥＭ画像に写っている全ての金属微粒子１３０の外接円の直径を測定し、その算術平均によって求めることができる。

[0027] 金属微粒子１３０は、触媒能を有する任意の金属又は合金で構成される。金属微粒子１３０は、貴金属のみ、又は貴金属と遷移金属の合金で構成されることが好ましい。金属微粒子１３０は、コアと、これを被覆するスキン層を備えてもよい。コアは、貴金属と遷移金属の合金を含むことが好ましい。スキン層は、貴金属を含むことが好ましい。貴金属としては、白金が好ましく、遷移元素としてはコバルト（Ｃｏ）あるいはニッケル(Ｎｉ)が好ましく、特にコバルトが好適である。

[0028] 金属微粒子１３０の担持量は、１～５０質量％が好ましく、５～２５質量％がさらに好ましい。この担持量は、具体的には例えば、１、５、１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０質量％であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。

[0029] ２．燃料電池２００

図５に本発明の燃料電池のモデル図を示す。図５において、燃料電池（燃料電池セル）２００は、電解質膜２３０を挟んでアノード２０１側の触媒層２２０Ａ、ガス拡散層２１０Ａとカソード２０２側の触媒層２２０Ｋ、ガス拡散層２１０Ｋがそれぞれ対向するように構成される。アノード側ガス拡散層２１０Ａ、アノード側触媒層２２０Ａ、電解質膜２３０、カソード側触媒層２２０Ｋ、カソード側ガス拡散層２１０Ｋがこの順に並ぶ構成である。カソード側触媒層２２０Ｋは、担持金属触媒１００を含む。アノード側の触媒

層２２０Ａも担持金属触媒１００を含んでもよいが、別の触媒を含んでもよい。固体高分子形燃料電池２００のアノード２０１とカソード２０２の間に負荷２０３を接続することにより、負荷２０３に対し電力を出力する。

[0030] ３．担体粉末の製造方法

まず、図６～図９を用いて、担体粉末の製造に利用可能な製造装置１について説明する。製造装置１は、バーナー２と、原料供給部３と、反応筒４と、回収器５と、ガス貯留部６を備える。原料供給部３は、外筒１３と、原料流通筒２３を備える。

[0031] バーナー２は、筒状であり、原料供給部３は、バーナー２の内部に配置されている。バーナー２と外筒１３の間にバーナーガス２ａが流通される。バーナーガス２ａは、着火により、バーナー２の先端に火炎７を形成するために用いられる。火炎７によって、１０００℃以上の高温領域が形成される。バーナーガス２ａは、プロパン、メタン、アセチレン、水素もしくは亜酸化窒素等の可燃性ガスを含むことが好ましい。一例では、バーナーガス２ａとして、酸素及びプロパンの混合ガスを用いることができる。高温領域の温度は、例えば１０００～２０００℃であり、具体的には例えば、１０００、１１００、１２００、１３００、１４００、１５００、１６００、１７００、１８００、１９００、２０００℃であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。

[0032] 原料流通筒２３には、担体粉末を生成するための原料溶液２３ａが流通される。原料溶液２３ａとしては、金属化合物を含むものが用いられる。金属化合物としては、脂肪酸金属（Ｓｎ，Ｔｉ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｗなど）塩が例示される。脂肪酸の炭素数は、例えば２～２０であり、４～１５が好ましく、６～１２がさらに好ましい。脂肪酸金属塩としては、オクチル酸金属塩（オクチル酸スズ、オクチル酸チタン、オクチル酸ニオブ、オクチル酸タンタル、オクチル酸タングステンなど）が好ましい。原料溶液２３ａ中において、金属化合物は、非水溶媒中に溶解又は分散されることが好ましい。

[0033] 外筒１３と原料流通筒２３の間には、原料溶液２３ａのミスト化に用いら

れるミスト化ガス１３ａが流通される。ミスト化ガス１３ａと原料溶液２３ａを原料供給部３の先端から一緒に噴出させると、原料溶液２３ａがミスト化される。原料溶液２３ａのミスト２３ｂは、火炎７中に噴霧され、原料溶液２３ａ中の金属化合物が火炎７中で熱分解反応して結晶子１２０が鎖状に融着結合されて構成された鎖状部を有する担体微粒子１５０の集合体である担体粉末が生成される。ミスト化ガス１３ａは、一例では、酸素である。

[0034] 反応筒４は、回収器５とガス貯留部６の間に設けられている。反応筒４内に火炎７が形成される。回収器５にはフィルタ５ａと、ガス排出部５ｂが設けられている。ガス排出部５ｂには陰圧が加えられる。このため、回収器５及び反応筒４内にガス排出部５ｂに向かう気流が生成される。

[0035] ガス貯留部６は、筒状であり、冷却ガス導入部６ａと、スリット６ｂを備える。冷却ガス導入部６ａから冷却ガス６ｇがガス貯留部６内に導入される。冷却ガス導入部６ａは、ガス貯留部６の内周壁６ｃの接線に沿った方向に向けられているので、冷却ガス導入部６ａを通じてガス貯留部６内に導入された冷却ガス６ｇは、内周壁６ｃに沿って旋回する。ガス貯留部６の中央にはバーナー挿通孔６ｄが設けられている。バーナー挿通孔６ｄにはバーナー２が挿通される。スリット６ｂは、バーナー挿通孔６ｄに隣接した位置に、バーナー挿通孔６ｄを取り囲むように設けられている。このため、バーナー挿通孔６ｄにバーナー２を挿通させた状態では、スリット６ｂは、バーナー２を取り囲むように設けられる。ガス貯留部６内の冷却ガス６ｇは、ガス排出部５ｂに加えられた陰圧によって駆動されて、スリット６ｂから反応筒４に向けて排出される。冷却ガス６ｇは、生成された酸化物を冷却可能なものであればよく、不活性ガスが好ましく、例えば空気である。冷却ガス６ｇの流速は、バーナーガス２ａの流速の２倍以上が好ましい。冷却ガス６ｇの流速の上限は、特に規定されないが、例えば、バーナーガス２ａの流速の１０００倍である。冷却ガス６ｇの流速／バーナーガス２ａの流速は、例えば２～１０００であり、具体的には例えば、２、５、１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、１００、２００、５００、１０００であり

、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。なお、本実施形態では、ガス排出部５ｂに陰圧を加えて冷却ガス６ｇを流しているが、冷却ガス導入部６ａに陽圧を加えて冷却ガス６ｇを流すようにしてもよい。

[0036] 本実施形態では、スリット６ｂを通じて火炎７の周囲に冷却ガス６ｇを供給しているので、冷却ガス６ｇが層流になって火炎７の周囲を流れる。このために、ミスト２３ｂ，結晶子１２０、及び担体微粒子１５０が冷却ガス６ｇによって撹乱されず、火炎７に沿って移動しながら火炎７によって十分に加熱されて反応が進む。また、担体微粒子１５０が火炎７から出た後は担体微粒子１５０が冷却ガス６ｇによって即座に冷却されるので、鎖状部を有する構造が維持される。冷却された担体微粒子１５０は、フィルタ５ａによって捕捉されて回収される。

[0037] 本実施形態では、担体微粒子１５０の集合体である担体粉末は、製造装置１を用い、バーナー２の先端に火炎７によって１０００℃以上の高温領域を形成し、スリット６ｂを通じて冷却ガス６ｇを高温領域の周囲に供給しつつ、この高温領域において金属化合物を熱分解反応させることによって製造することができる。高温領域は、火炎７以外にも、プラズマなどによって形成してもよい。

[0038] ４．担持金属触媒１００の製造方法

担持金属触媒１００の製造方法は、担体粉末生成工程と、担持工程と、熱処理工程と、還元工程を備える。

[0039] ＜担体粉末生成工程＞

担体粉末生成工程では、上述の方法で担体粉末を生成する。

[0040] ＜担持工程＞

担持工程では、担体粉末に金属微粒子１３０を担持させる。この担持は、逆ミセル法、コロイド法、含浸法などの手法を用いて行うことができる。

[0041] コロイド法では、担体粉末に金属コロイド粒子を吸着させる。より具体的には、コロイド法で合成した金属コロイド粒子を水溶液中に分散させた分散

液を調製し、前記分散液中に金属コロイド粒子を添加及び混合することで、担体粉末表面に前記コロイド粒子を吸着させる。コロイド粒子を吸着させた担体粉末はろ過と乾燥を経て、分散媒と分離することができる。

[0042] ＜熱処理工程＞

熱処理工程では、５００～７５０℃で熱処理を行う。これによって、担体粉末の結晶子が結晶成長してそのサイズが大きくなる。また、担持工程をコロイド法によって行った場合、コロイド粒子が金属微粒子１３０となる。この熱処理は、具体的には例えば、５００、５５０、６００、６５０、７００、７５０℃であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。この熱処理工程の際に、結晶子が結晶成長するが、熱処理温度が低すぎると担体微粒子１５０の結晶子１２０が十分に成長せず、溶出されやすくなる。一方、熱処理温度が高いほど二次孔体積が小さくなるので、熱処理温度が高すぎると、二次孔体積が小さくなりすぎて、フラッディング現象が起こりやすくなる。

[0043] 熱処理時間は、例えば０．１～２０時間であり、０．５～５時間が好ましい。この時間は、具体的には例えば、０．１、０．５、１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１５、２０時間であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。

[0044] 熱処理は、窒素などの不活性ガス雰囲気下や１～４％の水素を含む不活性ガス雰囲気下で行うことができる。

[0045] ＜還元工程＞

還元工程では、熱処理工程の後に、金属微粒子１３０の還元処理が行われる。還元処理は、水素などの還元性ガスを含む還元性雰囲気下で、熱処理を行うことによって行うことができる。還元工程は不要な場合に省略可能である。

[0046] この熱処理の温度は、例えば７０～３００℃であり、１００～２００℃が好ましい。この温度は、例えば具体的には例えば、７０、８０、９０、１００、１１０、１２０、１３０、１４０、１５０、１６０、１７０、１８０、

１９０、２００、２５０、３００℃であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。

[0047] この熱処理の時間は、例えば０．０１～２０時間であり、０．１～５時間が好ましい。この時間は、具体的には例えば、０．０１、０．０５、０．１、０．５、１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１５、２０時間であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。

[0048] 還元性ガスが水素である場合、その濃度は、例えば０．１～１００体積％であり、０．２～１０体積％が好ましく、０．５～３体積％がさらに好ましい。この濃度は、具体的には例えば、０．１、０．２、０．５、１、１．５、２、２．５、３、１０、１００体積％であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。

[0049] 熱処理工程での熱処理後の金属微粒子１３０は、酸化された状態になっている場合があり、その場合、金属微粒子１３０が触媒活性を示さない場合がある。この場合、金属微粒子１３０の還元を行うことによってその触媒活性を高めることができる。

## 実施例

[0050] 以下に示す方法で担持金属触媒を製造し、各種評価を行った。

[0051] １．担持金属触媒１００の製造

＜実施例１＞

（担体粉末の製造）

図６～図９に示す製造装置１を用いて、担体粉末の製造を行った。バーナーガス２ａとしては、酸素５Ｌ／分、プロパンガス１Ｌ／分を混合したガスを用い、このガスに着火してバーナー２の先端に１６００℃以上の火炎（化学炎）７を形成した。原料溶液２３ａとしては、オクチル酸スズおよびオクチル酸ニオブをモル比で０．９５：０．０５の割合でミネラルスプリットターペンに混合し、溶解させたものを用いた。ミスト化ガス１３ａとしては、酸素を用いた。９Ｌ／分のミスト化ガス１３ａと、３ｇ／分の原料溶液２３ａを混合し、スプレーノズル（アトマイザー）である原料供給部３の先端か

ら火炎中心部分に噴霧し、燃焼させ、担体微粒子１５０の集合体である担体粉末を生成させた。その際、ガス排出部５ｂを負圧にすることによって、スリット６ｂから空気を１７０Ｌ／分の流量で吸引することで、生成した担体粉末を回収器５（フィルタ５ａ付き）に回収した。原料供給部３は、二重管構造（全長３２２．３ｍｍ）からなり外筒１３から酸素ガス、原料流通筒２３には原料溶液２３ａが供給され、原料流通筒２３先端にはフルイドノズル、エアノズルがあり、そこで、原料溶液２３ａをミスト２３ｂにした。担体粉末の回収量は６０分間の運転で１０ｇ以上であった。

[0052] （金属微粒子１３０の担持、熱処理及び還元）

次に、金属微粒子１３０を担体粉末に担持させ、熱処理及び還元を行った。

[0053] ＜担持工程＞

まず、塩化白金酸六水和物水溶液０．５７ｍＬを３８ｍｌの超純水に溶解させ、更に炭酸ナトリウム１．７６ｇを加え撹拌した。

[0054] その溶液を１５０ｍｌの水で希釈し、ＮａＯＨを用いて溶液のｐＨを５に調整した。その後、過酸化水素を２５ｍｌ加え、ＮａＯＨでｐＨを５に再調整した。更に$CoCl_2$溶液（$CoCl_2$ （関東化学製）／１５ｍＬ超純水）を２ｍＬ／分で滴下して撹拌した。

[0055] その分散液に１５ｍＬの超純水に０．５０ｇの担体粉末を分散させた分散液を加え、９０℃にて３時間撹拌した。室温まで冷却した後、濾過及び超純水及びアルコールでの洗浄を行い、８０℃にて一晩乾燥し、金属微粒子１３０を担体粉末に担持させた。

[0056] ＜熱処理工程＞

熱処理工程では、担持工程後の試料に対して、窒素中で７００℃で２時間の熱処理行った。

[0057] ＜還元工程＞

還元工程では、熱処理工程の試料に対して、１％水素中で１５０℃で２時間の熱処理を行って金属微粒子１３０を還元した。

[0058] 以上の工程によって、金属微粒子１３０が担体粉末に担持された担持金属触媒１００が得られた。

[0059] ＜実施例２～３及び比較例１＞

ステップＳ５での熱処理温度を表１に示すように変更した以外は、実施例１と同様の方法で担持金属触媒１００を得た。

[0060] ２．各種評価

＜結晶子サイズの測定＞

結晶子サイズは、ＸＲＤパターンのピークの半値幅からシェラー式に基づいて求めた。

[0061] ＜ＢＥＴ比表面積、一次孔体積及び二次孔体積の測定＞

・前処理

サンプル０．２ｇを測定ガラスセルに量り取り、１３０℃減圧条件で３０ｍｍＴｏｒｒ以下になるまで１～２時間ほど脱水した。その後、室温まで徐冷し、窒素パージした。

[0062] ・測定条件

マイクロメリティクスＴｒｉＳｔａｒ３０００測定装置を用い相対気圧０．０１から０．３０の条件にてＢＥＴ法によりＢＥＴ比表面積を求めた。上記測定装置を用い相対気圧０．０１から０．９８の条件にて、窒素ガス吸着過程におけるＢＪＨ法を用いて細孔容積分布を得た。得られた分布での細孔径が２５ｎｍ以下である細孔の体積の合計を一次孔体積とし、細孔径が２５ｎｍ超８０ｎｍ以下である細孔の体積の合計を二次孔体積とした。

[0063] ＜質量活性＞

日本自動車研究所（ＪＡＲＩ）による標準セルによって、８０℃、湿度１００％の条件での質量活性を求めた。

[0064]

[表1]

| 表1 | 実施例 | | | 比較例 |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 1 |
| 熱処理温度(°C) | 700 | 600 | 500 | 800 |
| BET比表面積($m^2/g$) | 37.4 | 48.0 | 58.5 | 33.3 |
| 結晶子サイズ(nm) | 14 | 13 | 12 | 15 |
| 一次孔体積 ($cm^3/g$) | 0.037 | 0.048 | 0.051 | 0.036 |
| 二次孔体積 ($cm^3/g$) | 0.052 | 0.069 | 0.075 | 0.039 |
| 一次孔体積／二次孔体積 | 0.71 | 0.70 | 0.68 | 0.91 |
| 質量活性($A/g_{Pt}$) 湿度80% | 300 | 210 | 250 | 100 |
| 質量活性($A/g_{Pt}$) 湿度100% | 280 | 225 | 180 | 120 |

[0065] ３．考察

５００～７００℃で熱処理を行った実施例１～３は、８００℃で熱処理を行った比較例１に比べて、湿度８０～１００％という高湿環境での質量活性が高かった。この結果は、実施例１～３は二次孔体積が０．０４５ｃｍ$^3$／ｇ以上であるためにフラッディング現象の発生が抑制されたためであると考えられる。また、実施例１～３では、結晶子サイズが１２～１４ｎｍという十分な大きさであるので、結晶子の溶出が十分に抑制される。

## 符号の説明

[0066] １：製造装置、２：バーナー、２ａ：バーナーガス、３：原料供給部、４：反応筒、５：回収器、５ａ：フィルタ、５ｂ：ガス排出部、６：ガス貯留部、６ａ：冷却ガス導入部、６ｂ：スリット、６ｃ：内周壁、６ｄ：バーナー挿通孔、６ｇ：冷却ガス、７：火炎、１３：外筒、１３ａ：ミスト化ガス、２３：原料流通筒、２３ａ：原料溶液、２３ｂ：ミスト、１００：担持金属触媒、１１０：空隙、１２０：結晶子、１３０：金属微粒子、１５０：担体微粒子、１６０：分枝、２００：固体高分子形燃料電池、２０１：アノード、２０２：カソード、２０３：負荷、２１０Ａ：アノード側ガス拡散層、２１０Ｋ：カソード側ガス拡散層、２２０Ａ：触媒層、２２０Ａ：アノード側触媒層、２２０Ｋ：カソード側触媒層、２３０：電解質膜

# 請求の範囲

[請求項1] 担体粉末と、前記担体粉末に担持された金属微粒子とを備える担持金属触媒であって、

前記担体粉末は、担体微粒子の集合体であり、

前記担体微粒子は、酸化物の微粒子であり、且つ複数の結晶子が鎖状に融着結合されて構成された鎖状部を備え、

前記結晶子は、サイズが１０～３０ｎｍであり、

前記担体粉末は、空隙を備え、

前記空隙は、ＢＪＨ法によって決定される細孔径が２５ｎｍ超８０ｎｍ以下である二次孔を有し、

前記担体粉末を構成する前記担体微粒子の単位体積あたりの前記二次孔の体積が０．３１３ｃｍ$^3$／ｃｍ$^3$以上である、担持金属触媒。

[請求項2] 請求項１に記載の担持金属触媒であって、

前記空隙は、前記細孔径が２５ｎｍ以下である一次孔を有し、

前記一次孔の体積／前記二次孔の体積の値が０．８０以下である、担持金属触媒。

[請求項3] 請求項１又は請求項２に記載の担持金属触媒であって、

前記担体粉末を構成する前記担体微粒子の単位体積あたりの比表面積が８３ｍ$^2$／ｃｍ$^3$以上である、担持金属触媒。

[請求項4] 請求項１～請求項３の何れか１つに記載の担持金属触媒であって、

前記鎖状部は、複数の分枝と、複数の前記分枝の間に存在する孔とを備え、

前記空隙は、前記複数の分枝と前記孔とによって取り囲まれる、担持金属触媒。

[請求項5] 請求項１～請求項４の何れか１つに記載の担持金属触媒であって、

前記酸化物は、チタン又はスズを含む、担持金属触媒。

[請求項6] 担持金属触媒の製造方法であって、

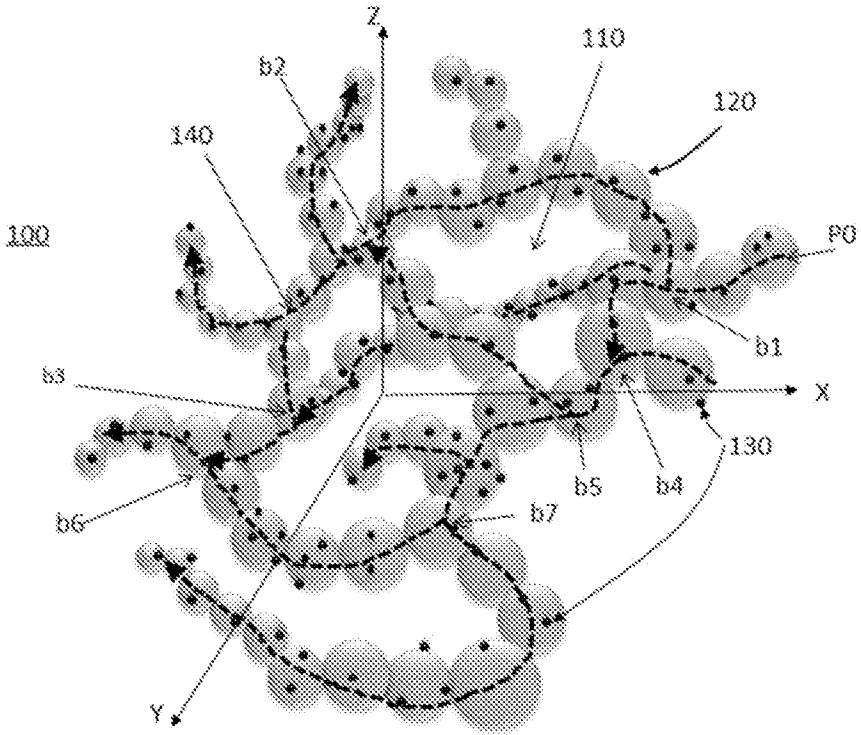
担体粉末生成工程と、担持工程と、熱処理工程を備え、

前記担体粉末生成工程では、金属化合物を１０００℃以上の高温領域で熱分解反応させて担体微粒子の集合体である担体粉末を生成し、

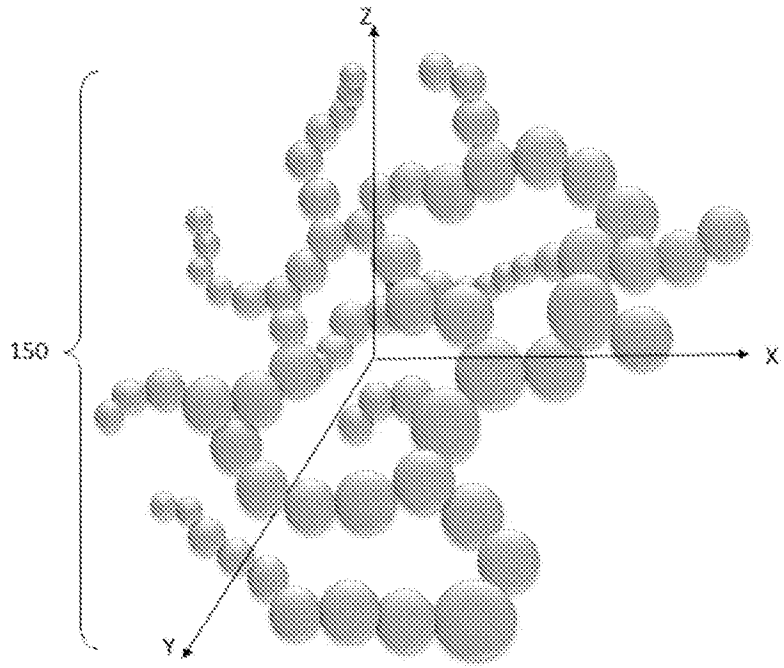
前記担持工程では、前記担体粉末に金属微粒子を担持させ、

前記熱処理工程では、前記担体粉末を５００～７５０℃で熱処理する、方法。

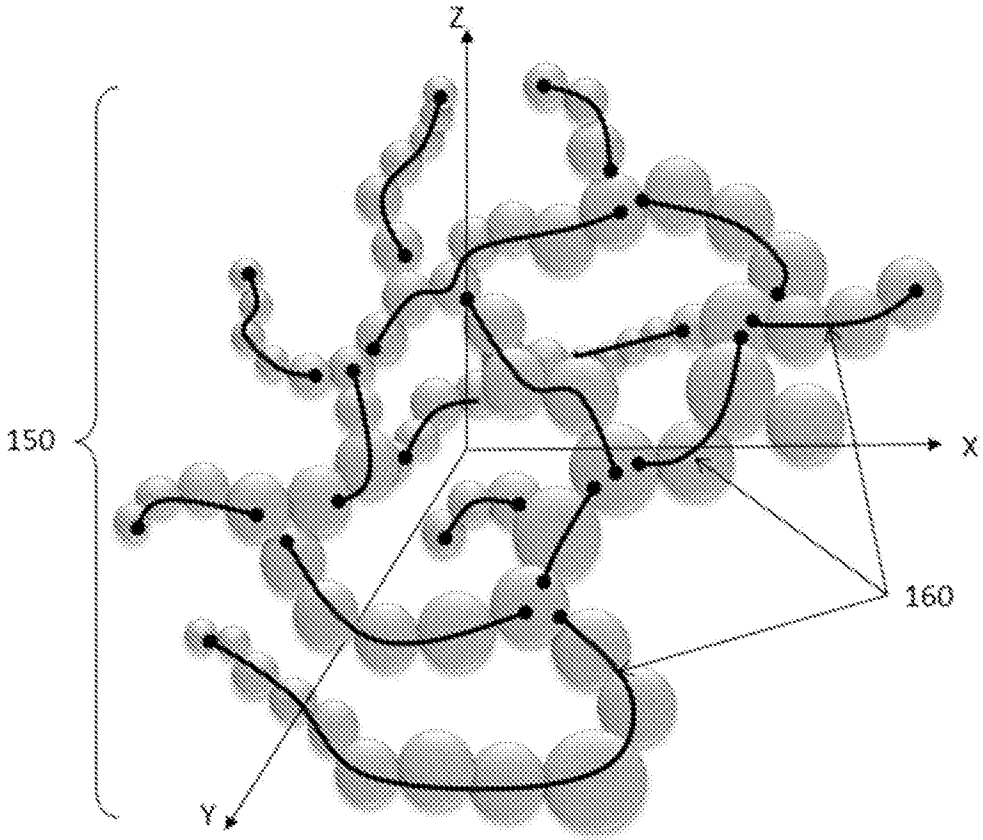
[図1]
図1



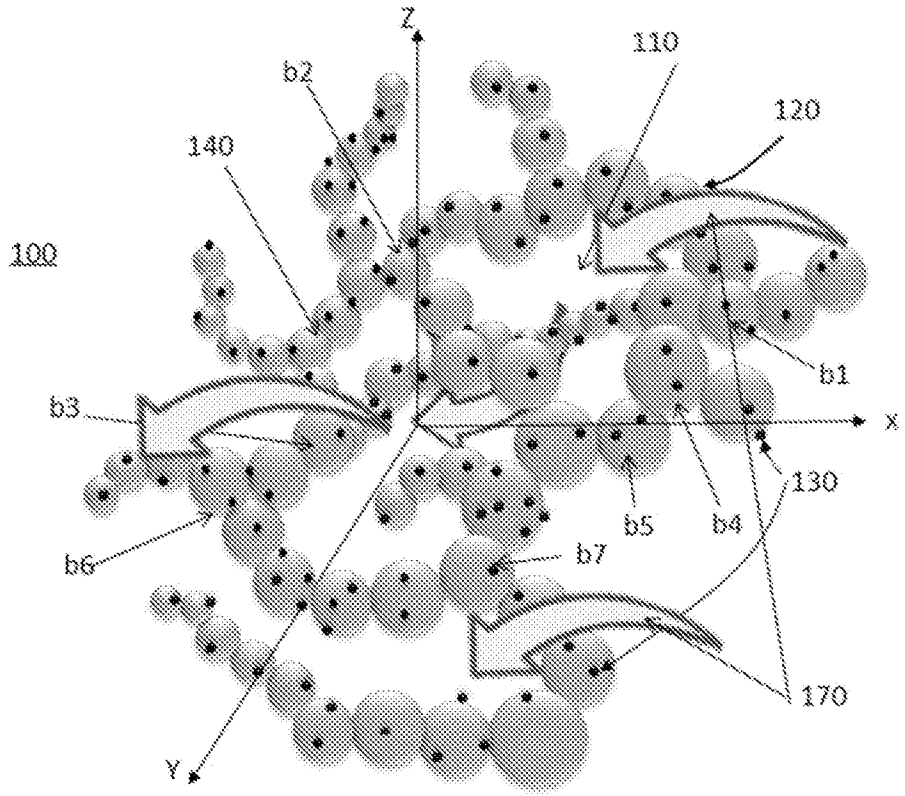

[図2]
図2



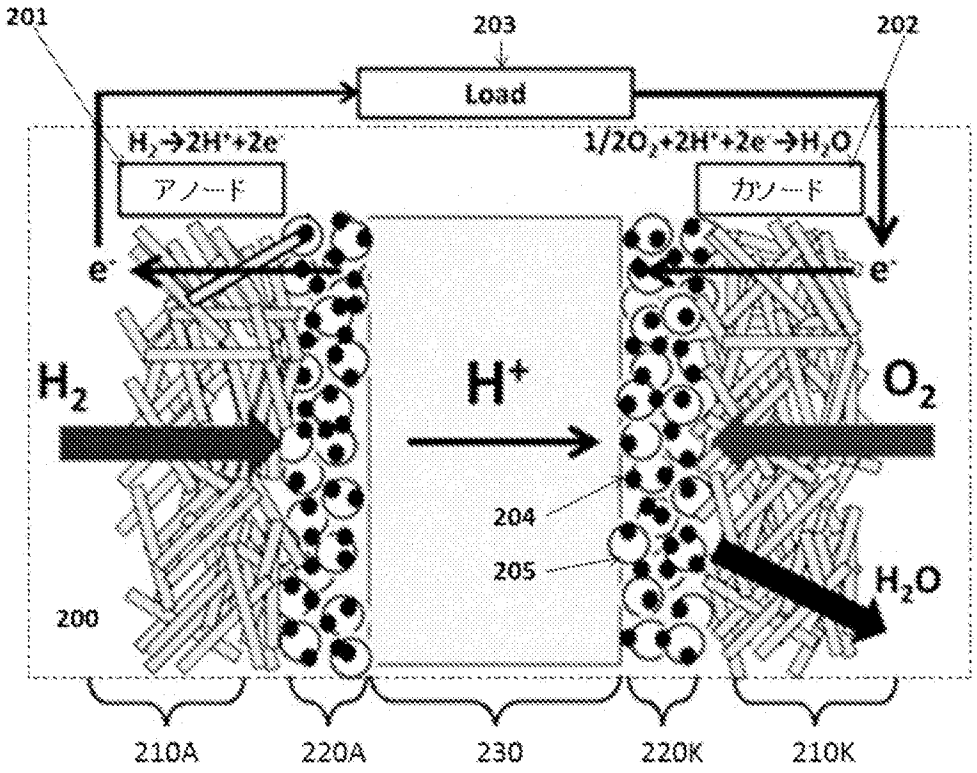
[図3]
図3



[図4]
図4

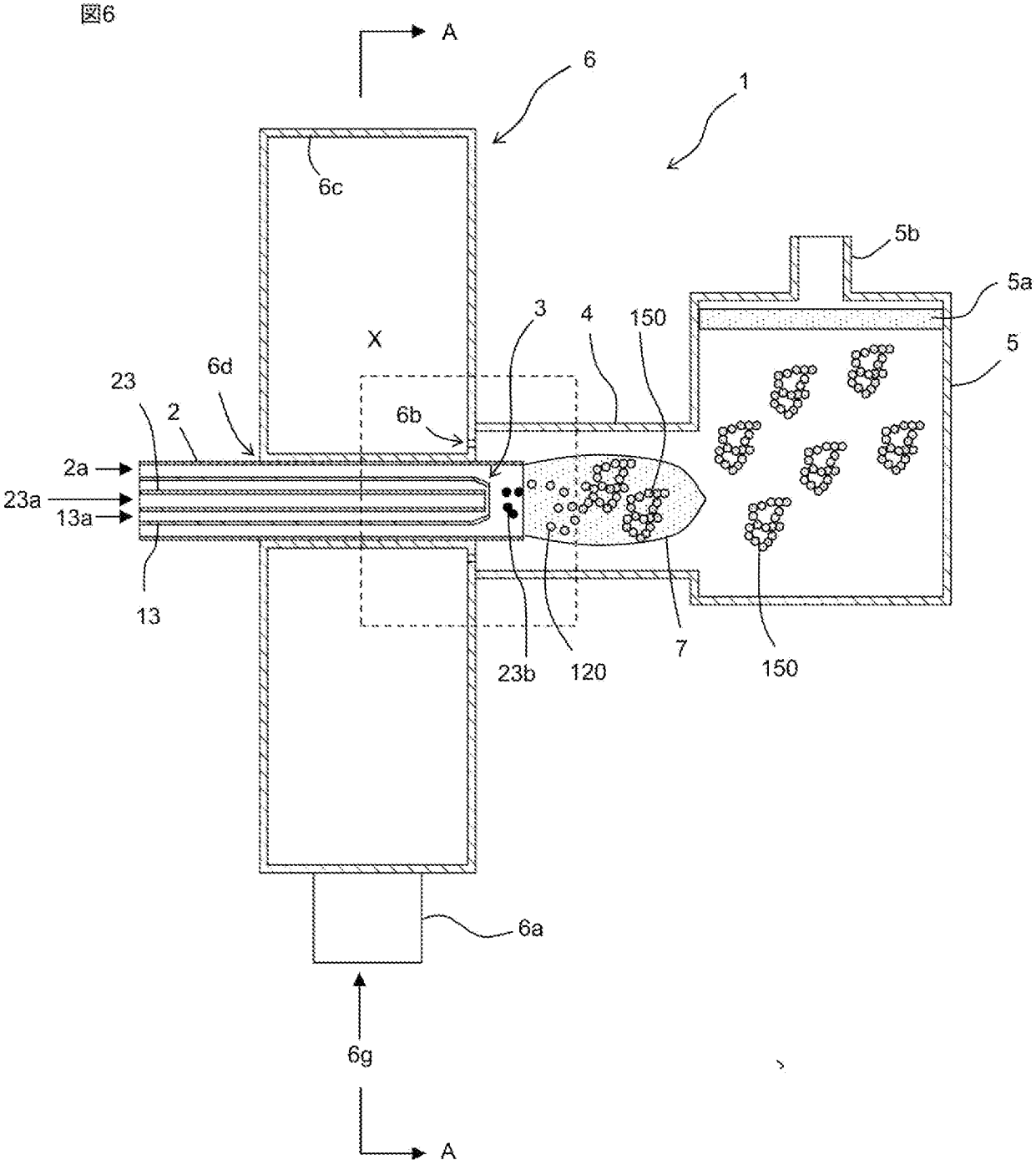

Z
110
b2
120
140
100
b1
b3
x
130
b5
b4
b6
b7
170
Y

[図5]
図5

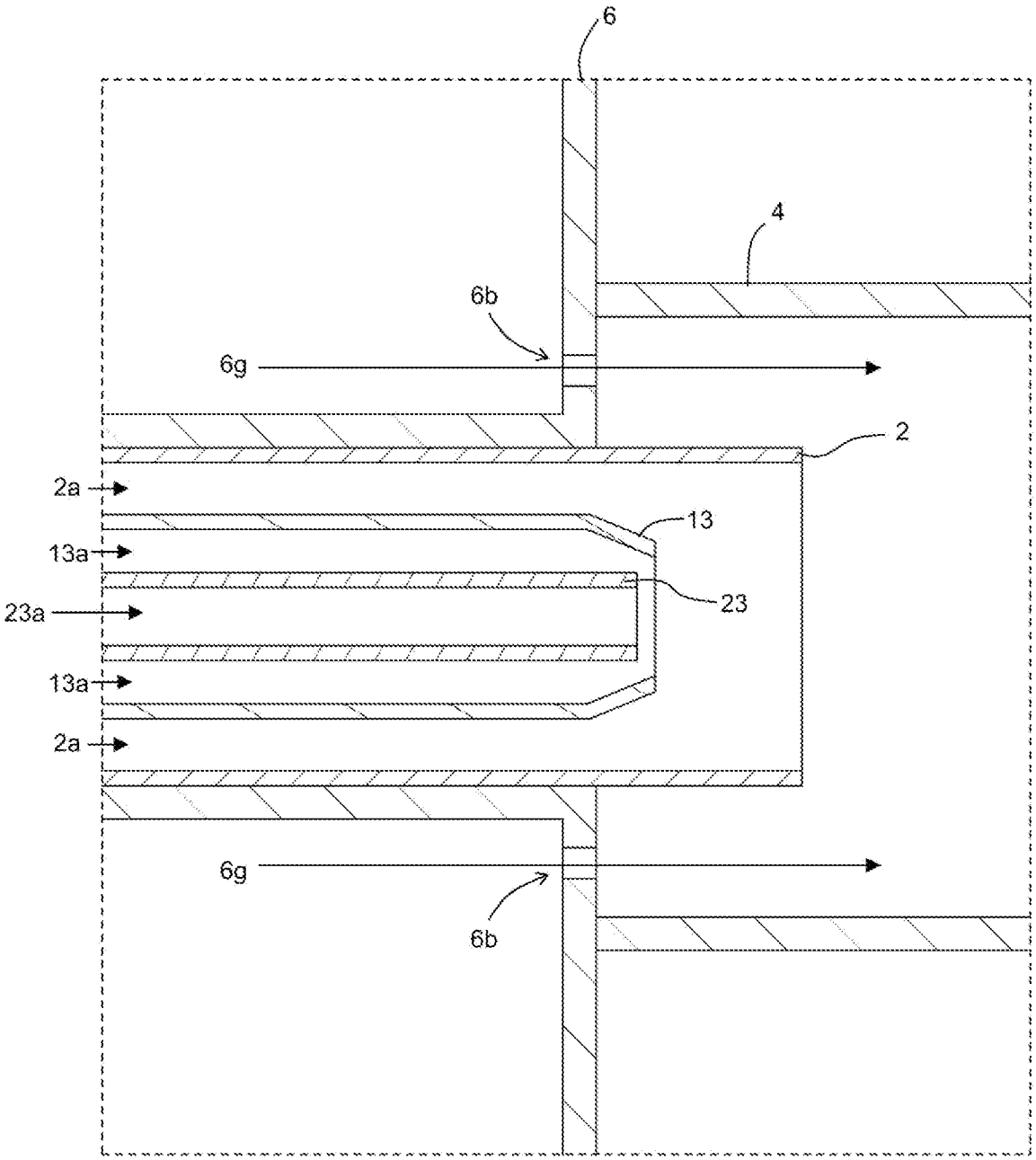

201
203
202
Load
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
アノード
カソード
e⁻
e⁻
$H_2$
$H^+$
$O_2$
204
205
$H_2O$
200
210A
220A
230
220K
210K

[図6]

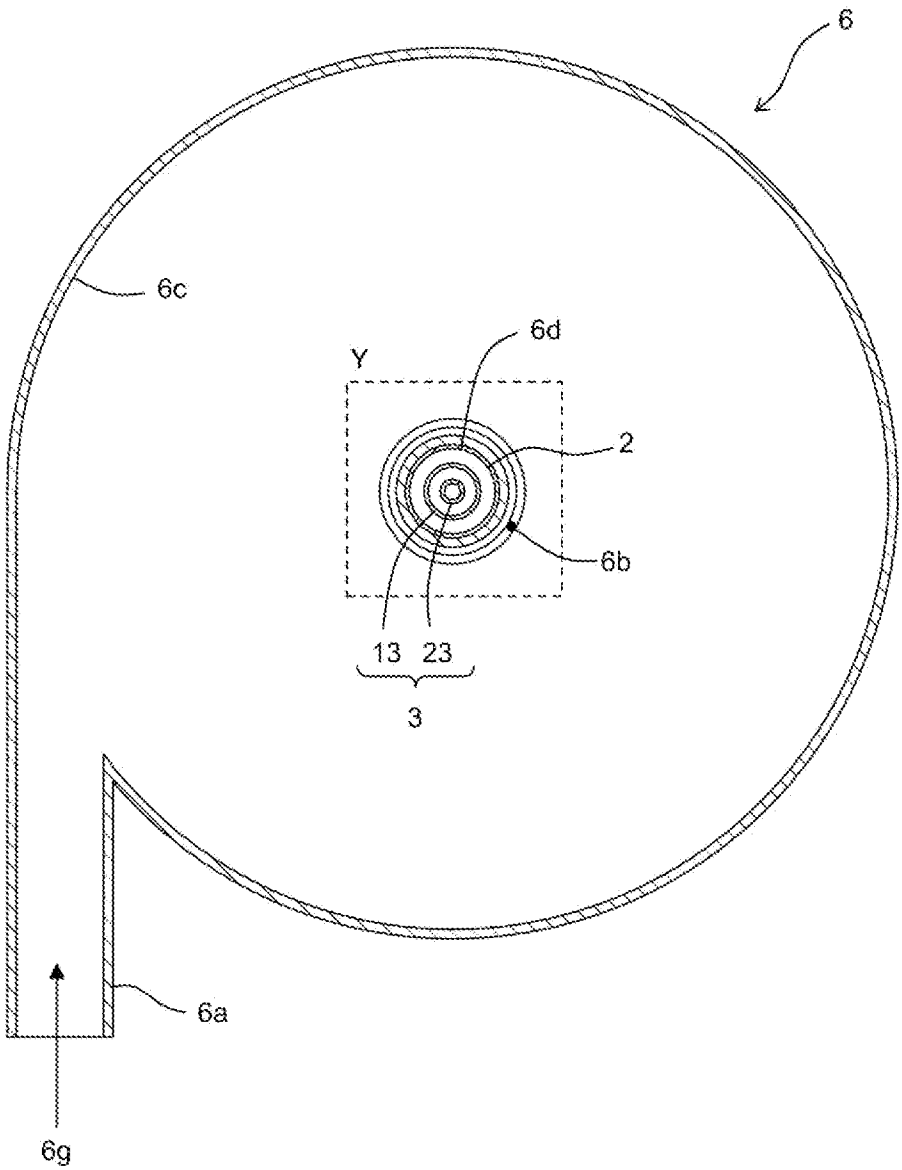
図6



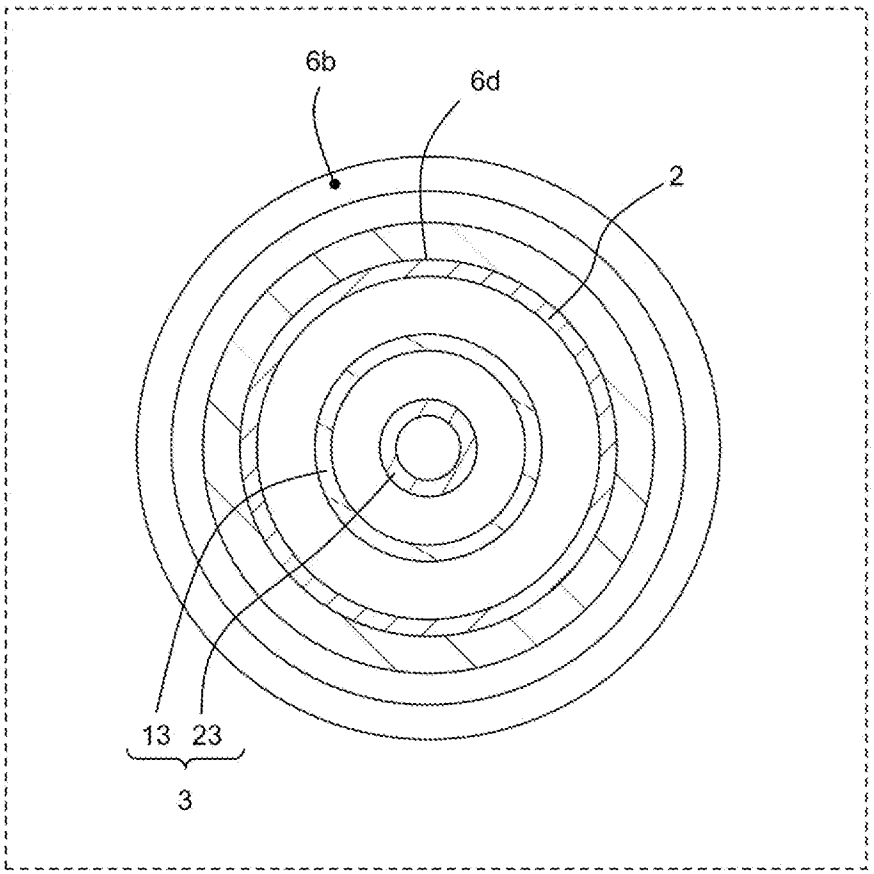
[図7]
図7



[図8]
図8



[図9]
図9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/040661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B01J35/10(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(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)
Int.Cl. B01J35/10, B01J23/89, B01J37/02, B01J37/08, H01M4/86, H01M4/88, H01M8/10

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

| | |
|---|---|
| Published examined utility model applications of Japan | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 2017-157353 A (UNIVERSITY OF YAMANASHI) 07 September 2017, claims 1-16, paragraphs [0010], [0022]-[0054], fig. 1, 7 & US 2017/0250409 A1, claims 1-16, paragraphs [0009], [0035]-[0066], fig. 1, 7 | 6<br>1-5 |
| A | WO 2011/065471 A1 (UNIVERSITY OF YAMANASHI) 03 June 2011, entire text & US 2012/0295184 A1, entire text & EP 2506350 A1 & CN 102640335 A & KR 10-2012-0107081 A | 1-6 |

☒ 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 |
|---|---|
| 16 December 2019 (16.12.2019) | 24 December 2019 (24.12.2019) |

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2019/040661

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | WO 2005/040038 A1 (OGUMI, Zempachi) 06 May 2005, claims 1-11, fig. 1-6 & JP 2005-146406 A | 1-6 |
| A | JP 2009-302044 A (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 24 December 2009, claims 1-15, fig. 1 (Family: none) | 1-6 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０４０６６１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J35/10(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(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.　B01J35/10, B01J23/89, B01J37/02, B01J37/08, H01M4/86, H01M4/88, 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 | １９７１－２０１９年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１９年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１９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), CAplus/REGISTRY (STN)

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<br>A | JP 2017-157353 A (国立大学法人山梨大学) 2017.09.07,<br>請求項 1-16,段落[0010],[0022]-[0054],図 1,7<br>& US 2017/0250409 A1,請求項 1-16,段落[0009],[0035]-[0066],図 1,7 | 6<br>1-5 |
| A | WO 2011/065471 A1 (国立大学法人山梨大学) 2011.06.03,<br>全文 & US 2012/0295184 A1,全文 & EP 2506350 A1 & CN 102640335 A & KR 10-2012-0107081 A | 1-6 |

☑　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 |
|---|---|
| １６．１２．２０１９ | ２４．１２．２０１９ |


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　４７６０
森坂　英昭
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 |
|---|---|---|
| A | WO 2005/040038 A1（小久見善八）2005.05.06,<br>請求の範囲 1-11,図 1-6 & JP 2005-146406 A | 1-6 |
| A | JP 2009-302044 A（国立大学法人東京工業大学）2009.12.24,<br>請求項 1-15,図 1（ファミリーなし） | 1-6 |