

WO 2013/122136 A1

- [続葉有]

(57) 要約: 金属微粒子会合体及びその製造方法において、触媒使用量の削減につながる更なる高出力化を達成できる電極触媒に好適に使用できるように、平均粒子径が1~10nmの複数個の金属微粒子が会合し一の集合体を形成してなる金属微粒子会合体、該金属微粒子会合体と導電性担体を含む会合体混合物、金属微粒子、ハイパーブランチャーマーからなる金属微粒子分散剤、及び導電性担体を含む会合体形成のための予備混合物、並びに前記会合体混合物の製造方法を提供する。



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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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：金属微粒子会合体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は金属微粒子会合体及びその製造方法に関し、詳細には、平均粒子径が1～10nmの金属微粒子が会合した会合体であって、特に燃料電池の電極触媒として有用な金属微粒子会合体に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子型燃料電池の電極触媒には、一般にカーボン粒子などの導電性担体に触媒金属粒子を担持させた触媒担持カーボンが用いられ、該触媒金属粒子として白金（Pt）、パラジウム（Pd）等の貴金属が用いられている。特に、固体電解質膜を用いる直接型燃料電池では、液体燃料の反応性の低さから大量に貴金属（触媒）が使用されているが、燃料電池の実用化に向けて燃料電池性能のそのものの向上だけでなく、触媒使用量の低減、すなわち少量でより高活性な電極触媒が求められている。

[0003] 触媒使用量を低減するにあたっては、貴金属（触媒）粒子の粒子径がより小さく、粒子が凝集体を形成せず均一に分散されてなる触媒が望ましいとされる。粒子径の制御を容易なものとし、粒子径が小さくかつ均一に分散された触媒が得られるとして、多価アルコール（非特許文献1）や界面活性剤（非特許文献2）などを触媒粒子の分散剤として使用することが提案されている。

[0004] しかし、従来のこれら分散剤は触媒の活性点を閉塞することにもつながり、燃料電池の電極触媒への適用にあたっては、導電性担体へ金属微粒子を担持した後、化学還元（特許文献1）や熱処理（非特許文献2）によってそれら分散剤を除去する必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-210314号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1: H. Li, G. Sun, Q. Jiang, M. Zhu, S. Sun, Q. Xin, Electrochemistry Communications 9 (2007) 1410-1415.

非特許文献2: Z. Liu, L. Hong, M. Tham, T. Lim, H. Jiang, Journal of Power Sources 161 (2006) 831-835.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述したように、多価アルコールや界面活性剤などの従来の分散剤は、高い分散性と小さな粒子径を維持したまま触媒金属粒子を導電性担体上に担持させることは一旦は可能であるものの、その後分散剤を除去するために実施される熱処理によって、触媒金属微粒子に熱的エネルギーが加えられてこれらがシンタリング（焼結）し、触媒金属微粒子の粒子成長による大きな凝集塊の形成をも引き起こすこととなった。このため、従来の分散剤を用いた方法では、微粒子状の触媒金属微粒子を導電性担体上に十分に分散させて担持させた電極触媒を得ることは実際には非常に困難であった。

[0008] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、触媒使用量の削減につながる更なる高出力化を達成できる電極触媒に好適に使用できる、金属微粒子会合体及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、平均粒子径が数 nm 程度の金属微粒子を複数個会合させた金属微粒子会合体が、燃料電池向け触媒として優れた活性を有すること、またこの会合体は、アンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーを分散剤に用いることにより、金属微粒子を分散させた後に該ハイパーブランチポリマーを熱分解により焼成除去する際、金属微粒子同士がシンタリングすることなく、併せて添加した担体上に会合体として十分に分散されて担持されることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は第1観点として、平均粒子径が1～10nmの複数個の金属微粒子が会合し一の集合体を形成してなる、金属微粒子会合体に関する。

第2観点として、10～5億個の金属微粒子が会合して房状の集合体を形成してなる、第1観点到記載の金属微粒子会合体に関する。

第3観点として、前記会合体は、長径5～1,000nmの粒子サイズを有する房状集合体からなる、第2観点到記載の金属微粒子会合体に関する。

第4観点として、前記金属微粒子が、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、スズ(Sn)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)及び金(Au)からなる群より選択される少なくとも一種の微粒子である、第1観点到第3観点的何れか一項に記載の金属微粒子会合体に関する。

第5観点として、前記金属微粒子が、ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)及び白金(Pt)からなる群より選択される少なくとも一種の微粒子である、第4観点到記載の金属微粒子会合体に関する。

第6観点として、第1観点到第5観点的何れか一項に記載の金属微粒子会合体と、導電性担体とを含む、会合体混合物に関する。

第7観点として、さらに溶媒を含む、第6観点到記載の会合体混合物に関する。

第8観点として、第1観点到第5観点的何れか一項に記載の金属微粒子会合体からなる、会合体触媒に関する。

第9観点として、前記金属微粒子会合体が導電性担体に担持されている、第8観点到記載の会合体触媒に関する。

第10観点として、前記導電性担体がカーボン担体である、第9観点到記載の会合体触媒に関する。

第11観点として、第8観点到第10観点的何れか一項に記載の会合体触媒からなる燃料電池電極触媒に関する。

第 1 2 観点として、第 1 1 観点到に記載の燃料電池電極触媒を具備した燃料電池に関する。

第 1 3 観点として、金属微粒子、及びハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤を含む、会合体形成のための予備混合物に関する。

第 1 4 観点として、さらに導電性担体を含む、第 1 3 観点到に記載の予備混合物に関する。

第 1 5 観点として、さらに溶媒を含む、第 1 3 観点又は第 1 4 観点到に記載の予備混合物に関する。

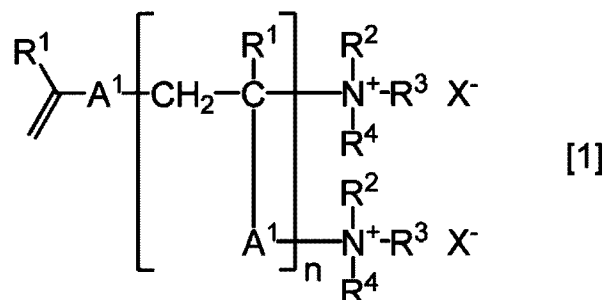
第 1 6 観点として、前記金属微粒子が、鉄 (F e)、コバルト (C o)、ニッケル (N i)、銅 (C u)、ルテニウム (R u)、ロジウム (R h)、パラジウム (P d)、銀 (A g)、スズ (S n)、オスミウム (O s)、イリジウム (I r)、白金 (P t) 及び金 (A u) からなる群より選択される少なくとも一種の微粒子である、第 1 3 観点乃至第 1 5 観点到の何れか一項に記載の予備混合物に関する。

第 1 7 観点として、前記金属微粒子が、ニッケル (N i)、パラジウム (P d) 及び白金 (P t) からなる群より選択される少なくとも一種の微粒子である、第 1 6 観点到に記載の予備混合物に関する。

第 1 8 観点として、前記金属微粒子分散剤が、その分子末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤である、第 1 3 観点乃至第 1 7 観点到の何れか一項に記載の予備混合物に関する。

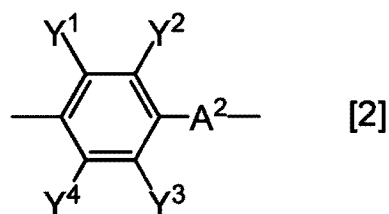
第 1 9 観点として、前記金属微粒子分散剤が、式 [1] で表されるハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤である、第 1 8 観点到に記載の予備混合物に関する。

[化1]



(式中、 R^1 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～20の直鎖状、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基、炭素原子数7～20のアリールアルキル基、又は $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}^5$ (式中、 R^5 は、水素原子又はメチル基を表し、 m は、2～100の整数を表す。)を表す(該アルキル基及びアリールアルキル基は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アンモニウム基、カルボキシル基又はシアノ基で置換されていてもよい。)か、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は、互いに直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基で結合し、それらと結合する窒素原子と共に環を形成してもよく、 X^- は、陰イオンを表し、 n は繰り返し単位構造の数であって、2～100,000の整数を表し、 A^1 は、式[2]で表される構造を表す。)

[化2]



(式中、 A^2 はエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素原子数1～30の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表し、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基又はシアノ基を表す。)

第20観点として、前記導電性担体がカーボン担体である、第14観点乃至第19観点の何れか一項に記載の予備混合物に関する。

第21観点として、第13観点乃至第20観点の何れか一項に記載の予備混合物を、200℃以上で加熱処理して得られる、金属微粒子会合体又は会合体混合物に関する。

第22観点として、第13観点乃至第20観点の何れか一項に記載の予備混合物を、200℃以上で加熱処理することを特徴とする、金属微粒子会合体又は会合体混合物の製造方法に関する。

発明の効果

[0011] 本発明の金属微粒子会合体は、金属微粒子の焼結などによる凝集体が形成されたものでなく、数nm程度の粒子径の粒子が複数個集まって会合した会合体の形態にある。また会合体混合物は、前記会合体が混合物中で十分に分散された形態にある。このため、本発明の金属微粒子会合体、会合体混合物及び会合体触媒は、触媒活性に優れたものとなる。

また本発明の製造方法によれば、特定のハイパーブランチポリマーを金属微粒子の分散剤として使用することにより、分散剤の除去の熱処理において従来問題とされた金属微粒子のシンタリングを抑制して金属微粒子会合体を製造でき、また会合体を形成した金属微粒子が十分に分散された会合体混合物並びに、前記金属族微粒子会合体が担体上に十分に分散されて担持された会合体触媒を製造することができる。このため凝集塊形成による活性損失が抑制され、高い触媒活性を有する金属微粒子会合体さらには該会合体と導電性担体を含む会合体混合物及び会合体触媒を製造できる。

そして本発明は前記金属微粒子会合体、会合体混合物及び会合体触媒により高い触媒活性を有する燃料電池電極触媒を提供でき、高い電池出力を備える燃料電池の提供が可能となる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、合成例1で得られた塩素原子を分子末端に有するハイパーブランチポリマー（HPS-CI）の¹H NMRスペクトルを示す図である。

[図2]図2は、合成例2で得られたトリエチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー（ $\text{HPS}-\text{NEt}_3\text{Cl}$ ）の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図3]図3は、合成例3で得られたトリブチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー（ $\text{HPS}-\text{NBu}_3\text{Cl}$ ）の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図4]図4は、合成例4で得られたトリヘキシルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー（ $\text{HPS}-\text{NHex}_3\text{Cl}$ ）の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図5]図5は、合成例5で得られたトリオクチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー（ $\text{HPS}-\text{NOct}_3\text{Cl}$ ）の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図6]図6は、合成例6で得られたブチルジメチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー（ $\text{HPS}-\text{N}(\text{Me})_2\text{BuCl}$ ）の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図7]図7は、合成例7で得られたジメチルオクチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー（ $\text{HPS}-\text{N}(\text{Me})_2\text{OctCl}$ ）の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図8]図8は、実施例2で製造したHBP2とパラジウム微粒子との複合体（ $\text{HBP2}-\text{Pd}(\text{Pd}[\text{HPS}-\text{NBu}_3\text{Cl}])$ ）のTEM画像を示す図である。

[図9]図9は、実施例2で製造したCBとパラジウム微粒子会合体1（ $\text{Pd}[\text{HPS}-\text{NBu}_3\text{Cl}]/\text{CB}$ ）の混合物のTME画像を示す図である。

[図10]図10は、実施例9、比較例5乃至比較例7で製造した燃料電池の発電特性（電流－電圧曲線及び電流密度曲線）を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] [金属微粒子会合体]

本発明の金属微粒子会合体は、平均粒子径が1～10nmの金属微粒子を

会合させてなる会合体である。

上記金属微粒子会合体は、好ましくはおよそ10～5億個の上記金属微粒子が集合した形態にあり、その大きさは長径がおよそ5～1,000nmの長さを有する。

ここで上記金属微粒子の平均粒子径は、電子顕微鏡による観察によって求められる一次粒子径の値であり、また会合体の長径は電子顕微鏡による観察によって求められる値である。

[0014] 上記金属微粒子会合体を構成する金属微粒子としては特に限定されず、金属種としては、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、スズ(Sn)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)及び金(Au)が挙げられ、これらの金属の1種類でもよいし2種以上の合金でも構わない。中でも好ましい金属微粒子としてニッケル(Ni)微粒子、パラジウム微粒子(Pd)及び白金(Pt)微粒子が挙げられる。

[0015] [会合体混合物及び会合体触媒]

本発明の会合体混合物は、上記金属微粒子会合体と、導電性担体とを含みて構成される。

また、本発明において、前記金属微粒子会合体からなる形態、又は導電性担体に金属微粒子会合体が担持されている形態にあるものを会合体触媒と称し、該会合体触媒も本発明の対象である。

会合体混合物又は導電性担体に金属微粒子会合体が担持されている会合体触媒において、金属微粒子会合体の含有量は、1～80質量%、好ましくは2～60質量%、より好ましくは3～50質量%である。

[0016] 導電性担体としては、前記金属微粒子会合体を所望の分散状態で担持させるための比表面積を有し、燃料電池の電極における集電体として十分な電子伝導性を有しているものであれば特に制限されないが、酸化チタンなどの金属酸化物、カーボン担体等を用いることができる。中でもカーボン担体为好ましく用いられる。前記カーボン担体は、具体的には、ファーネスブラック

、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック；活性炭；ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物を炭化することにより得られるカーボン材料；及び、これらを黒鉛化処理してなる黒鉛化カーボンなどが挙げられる。また、カーボンナノホーンやカーボンナノチューブ、カーボンファイバー等と称されるものも導電性担体として使用することができる。

[0017] 前記カーボンブラックは、市販品を用いることができ、キャボット社製バルカン（VULCAN（登録商標））XC-72、バルカンP、ブラックパールズ880、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ1300、ブラックパールズ2000、リーガル400、ライオン（株）製ケッチェンブラックEC、ケッチェンブラックEC600JD、三菱化学（株）製#3150、#3250などのオイルファーネスブラック；電気化学工業（株）製デンカブラックなどのアセチレンブラック等が挙げられる。

[0018] さらに、優れた耐食性を有することから、前記導電性担体として黒鉛化カーボンを用いても良い。黒鉛化カーボンは、カーボンブラック等を熱処理し、カーボン粒子の表層を結晶化させたものであり、黒鉛化カーボンの原料となるカーボンブラック等は、従来一般的に用いられているものであればよく、特に限定されない。前記熱処理は、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。また、熱処理温度、熱処理時間は、用いるカーボン種によって異なるため、得られる導電性担体が所望の耐食性を有するように適宜決定すればよいが、2,000～3,000℃、好ましくは2,600～3,000℃で熱処理を行うのがよい。

[0019] 前記導電性担体は、前記カーボン担体あるいは黒鉛化カーボンを賦活処理させたものを用いてもよい。賦活処理を行うことによりカーボン担体の比表面積を増大させることができ、より金属微粒子会合体を高分散担持させることが可能な導電性担体を得られる。

前記賦活処理としては、賦活剤として塩化亜鉛やリン酸等を用いる酸化賦

活処理、賦活剤として水酸化カリウムや水酸化ナトリウム等を用いるアルカリ賦活処理、賦活剤として二酸化炭素や空気等を用いるガス賦活処理や、賦活剤として水蒸気を用いる水蒸気賦活処理等がある。例えば、水蒸気賦活処理では、80℃程度以上の飽和水蒸気を含んだ窒素ガス雰囲気中で800～1,000℃程度に加熱することによりカーボン担体を賦活することができる。

[0020] 前記導電性担体の比表面積は、好ましくは20～1,600 m²/g、より好ましくは80～1,200 m²/gとするのがよい。前記比表面積が、20 m²/g未満であると前記導電性担体への金属微粒子会合体の分散性が低下して十分な発電性能が得られない虞があり、1,600 m²/gを超えると金属微粒子会合体の有効利用率がかえって低下する虞がある。なお、前記比表面積はBET法によって測定された値である。

[0021] 前記導電性担体の粒子径は特に限定されないが、導電性担体に金属微粒子会合体が担持されてなる会合体触媒を用いて作製する電極触媒層などの厚み、空隙率などを適切な範囲で制御するという観点から、導電性担体の平均粒子径は、好ましくは5～200 nm、より好ましくは10～100 nm程度である。

[0022] また前記会合体混合物には溶媒が含まれていてもよい。ここで用いられる溶媒としては、前記会合体混合物を溶解又は分散するものであれば特に限定されないが、例えば、水；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、エチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化脂肪族炭化水素類；N-メチルー

2-ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシドなどが使用できる。これら溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の溶媒を混合してもよい。中でも好ましい溶媒として、アルコール類及びケトン類が挙げられる。

[0023] [会合体形成のための予備混合物]

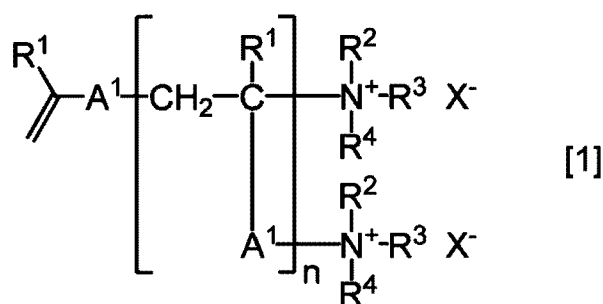
本発明は、会合体形成のための予備混合物として、前述の金属微粒子、及びハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤を含む混合物、並びにさらに前述の導電性担体を含む混合物も対象とする。前記予備混合物には溶媒が含まれていても良い。

ここで用いられる溶媒としては、前記会合体混合物に含まれていてもよい溶媒と同様の溶媒が挙げられる。

[0024] <ハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤>

本発明において金属微粒子分散剤に用いられるハイパーブランチポリマーは、アンモニウム基を分子末端に有するポリマーであり、具体的には下記式[1]で表されるハイパーブランチポリマーが挙げられる。

[化3]



前記式[1]中、R¹は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。

また、R²～R⁴は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～20の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキル基、炭素原子数7～20のアリールアルキル基、又は-(CH₂CH₂O)_mR⁵(式中、R⁵は水素原子又はメチル基を表し、mは2～100の任意の整数を表す。)を表す。上記アルキル基及びアリールアルキル基は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アンモニウム基

、カルボキシル基又はシアノ基で置換されていてもよい。また、 $R^2 \sim R^4$ は、互いに直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基で結合し、それらと結合する窒素原子と共に環を形成してもよい。

また X^- は陰イオンを表し、 n は繰り返し単位構造の数であって、 $2 \sim 100$ 、 000 の整数を表す。

[0025] 上記 $R^2 \sim R^4$ における炭素原子数 $1 \sim 20$ の直鎖状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -エイコシル基等が挙げられ、中でも炭素原子数8以下の基が好ましい。枝分かれ状のアルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。環状のアルキル基としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環構造を有する基等が挙げられる。

また $R^2 \sim R^4$ における炭素原子数 $7 \sim 20$ のアリールアルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

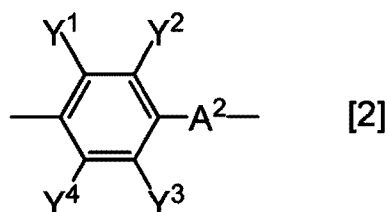
さらに、 $R^2 \sim R^4$ が互いに結合する際に介する直鎖状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基、 n -ヘキシレン基等が挙げられる。枝分かれ状のアルキレン基としては、イソプロピレン基、イソブチレン基、2-メチルプロピレン基等が挙げられる。環状のアルキレン基としては、炭素原子数 $3 \sim 30$ の単環式、多環式、架橋環式の環状構造の脂環式脂肪族基が挙げられる。具体的には、炭素原子数4以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ、ペンタシクロ構造等を有する基を挙げることができる。

そして、式[1]で表される構造で $R^2 \sim R^4$ が互いに結合し、それらと結合する窒素原子と共に形成する環としては、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、キノリン環、ビピリジル環等が挙げられる。

また X^- の陰イオンとして好ましくは Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、ベンゼンスルホナート、トシラート又はパーフルオロアルカンスルホナートが挙げられる。

[0026] 上記式〔1〕中、 A^1 は下記式〔2〕で表される構造を表す。

〔化4〕

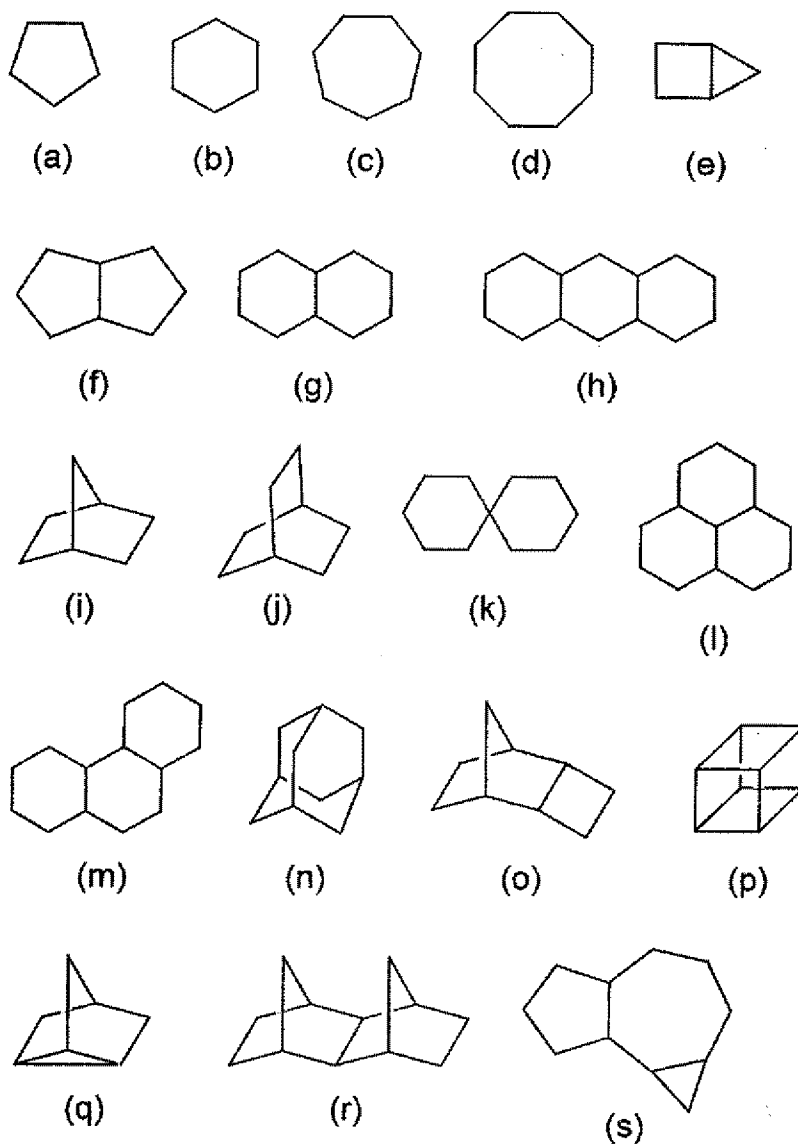


上記式〔2〕中、 A^2 はエーテル結合又はエステル結合を含んでも良い炭素原子数1～30の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表す。

$Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基又はシアノ基を表す。

[0027] 上記 A^2 のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基、 n -ヘキシレン基等の直鎖状アルキレン基、イソプロピレン基、イソブチレン基、2-メチルプロピレン基等の枝分かれ状アルキレン基が挙げられる。また環状アルキレン基としては、炭素原子数3～30の単環式、多環式及び架橋環式の環状構造の脂環式脂肪族基が挙げられる。具体的には、炭素原子数4以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ、ペンタシクロ構造等を有する基を挙げることができる。例えば、下記に脂環式脂肪族基のうち、脂環式部分の構造例(a)～(s)を示す。

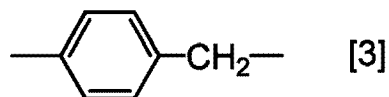
[化5]



[0028] また上記式 [2] 中の $Y^1 \sim Y^4$ の炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、 n -ペンチル基等が挙げられる。炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、シクロヘキシルオキシ基、 n -ペンチルオキシ基等が挙げられる。 $Y^1 \sim Y^4$ としては、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましい。

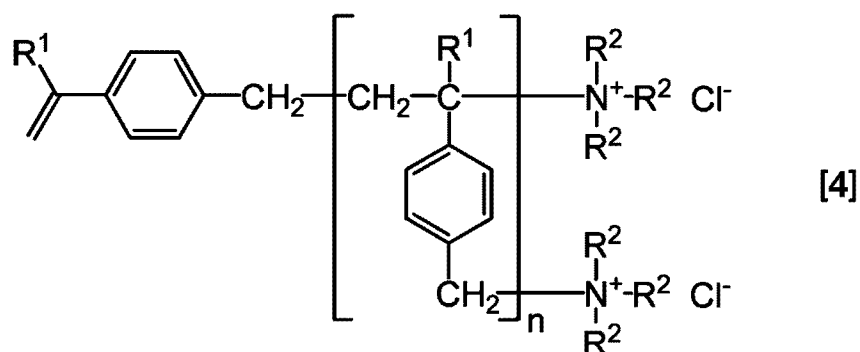
[0029] なお、前記 A^1 は下記式 [3] で表される構造であることが好ましい。

[化6]



[0030] 好ましくは、本発明に用いられるハイパーブランチポリマーとしては、下記式〔4〕で表されるハイパーブランチポリマーが挙げられる。

[化7]



前記式〔4〕中、 R^1 、 R^2 及び n は上記と同じ意味を表す。

[0031] 本発明で用いる上記アンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーは、例えば、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーにアミン化合物を反応させることによって得ることができる。

なお、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーは、国際公開第2008/029688号パンフレットの記載に従い、ジチオカルバメート基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーより製造することができる。該ジチオカルバメート基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーは、市販品を用いることができ、日産化学工業（株）製のハイパーテック（登録商標）HPS-200等を好適に使用可能である。

[0032] 本反応で可以使用できるアミン化合物は、第一級アミンとしては、脂肪族アミンであるメチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン

、*n*－ウンデシルアミン、*n*－ドデシルアミン、*n*－トリデシルアミン、*n*－テトラデシルアミン、*n*－ペンタデシルアミン、*n*－ヘキサデシルアミン、*n*－ヘプタデシルアミン、*n*－オクタデシルアミン、*n*－ノナデシルアミン、*n*－エイコシルアミン等；脂環式アミンであるシクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等；アラルキルアミンであるベンジルアミン、フェネチルアミン等；芳香族アミンであるアニリン、*p*－*n*－ブチルアニリン、*p*－*tert*－ブチルアニリン、*p*－*n*－オクチルアニリン、*p*－*n*－デシルアニリン、*p*－*n*－ドデシルアニリン、*p*－*n*－テトラデシルアニリンなどのアニリン類、1－ナフチルアミン、2－ナフチルアミンなどのナフチルアミン、1－アミノアントラセン、2－アミノアントラセンなどのアミノアントラセン、1－アミノアントラキノンのアミノアントラキノン、4－アミノビフェニル、2－アミノビフェニルなどのアミノビフェニル、2－アミノフルオレン、1－アミノ－9－フルオレノン、4－アミノ－9－フルオレノンなどのアミノフルオレノン、5－アミノインダンなどのアミノインダン、5－アミノイソキノリンなどのアミノイソキノリン、9－アミノフェナントレンなどのアミノフェナントレン等が挙げられる。更に、*N*－(*tert*－ブトキシカルボニル)－1, 2－エチレンジアミン、*N*－(*tert*－ブトキシカルボニル)－1, 3－プロピレンジアミン、*N*－(*tert*－ブトキシカルボニル)－1, 4－ブチレンジアミン、*N*－(*tert*－ブトキシカルボニル)－1, 5－ペンタメチレンジアミン、*N*－(*tert*－ブトキシカルボニル)－1, 6－ヘキサメチレンジアミン、*N*－(2－ヒドロキシエチル)アミン、*N*－(3－ヒドロキシプロピル)アミン、*N*－(2－メトキシエチル)アミン、*N*－(2－エトキシエチル)アミン等のアミン化合物が挙げられる。

[0033] 第二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ－*n*－プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ－*n*－ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ－*sec*－ブチルアミン、ジ－*n*－ペンチルアミン、エチルメチルアミン、メチル－*n*－プロピルアミン、メチル－*n*－ブチルアミン、メチ

ルー n-ペンチルアミン、エチルイソプロピルアミン、エチルー n-ブチルアミン、エチルー n-ペンチルアミン、メチルー n-オクチルアミン、メチルー n-デシルアミン、メチルー n-ドデシルアミン、メチルー n-テトラデシルアミン、メチルー n-ヘキサデシルアミン、メチルー n-オクタデシルアミン、エチルイソプロピルアミン、エチルー n-オクチルアミン、ジ- n-ヘキシルアミン、ジ- n-オクチルアミン、ジ- n-ドデシルアミン、ジ- n-ヘキサデシルアミン、ジ- n-オクタデシルアミン等の脂肪族アミン；ジシクロヘキシルアミン等の脂環式アミン；ジベンジルアミン等のアラールキルアミン；ジフェニルアミン等の芳香族アミン；フタルイミド、ピロール、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾール等の窒素含有複素環式化合物が挙げられる。更に、ビス（2-ヒドロキシエチル）アミン、ビス（3-ヒドロキシプロピル）アミン、ビス（2-エトキシエチル）アミン、ビス（2-プロポキシエチル）アミン等が挙げられる。

[0034] 第三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー n-プロピルアミン、トリー n-ブチルアミン、トリー n-ペンチルアミン、トリー n-ヘキシルアミン、トリー n-オクチルアミン、ジメチルエチルアミン、n-ブチルジメチルアミン、ジメチルー n-ヘキシルアミン、ジメチルー n-オクチルアミン、ジエチルー n-デシルアミン、ジメチルー n-ドデシルアミン、ジメチルー n-テトラデシルアミン、ジメチルー n-ヘキサデシルアミン、ジメチルー n-オクタデシルアミン、ジメチルー n-エイコシルアミン、ジメチルー n-ドデシルアミン等の脂肪族アミン；ピリジン、ピラジン、ピリミジン、キノリン、1-メチルイミダゾール、4, 4'-ビピリジル、4-メチル-4, 4'-ビピリジル等の窒素含有複素環式化合物が挙げられる。

[0035] これらの反応で利用できるアミン化合物の使用量は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーのハロゲン原子 1 モルに対して 0.1 ~ 20 モル当量、好ましくは 0.5 ~ 10 モル当量、より好ましくは 1 ~ 5 モル当量であればよい。

[0036] 分子末端にハロゲン原子を有するハイパーランチポリマーとアミン化合物との反応は、水又は有機溶媒中で、塩基の存在下又は非存在下で行なうことができる。使用する溶媒は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーランチポリマーとアミン化合物を溶解可能なものが好ましい。さらに、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーランチポリマーとアミン化合物を溶解可能であるが、分子末端にアンモニウム基を有するハイパーランチポリマーを溶解しない溶媒であれば、単離が容易となりさらに好適である。

本反応で利用できる溶媒としては、本反応の進行を著しく阻害しないものであれば良く、水；イソプロパノール等のアルコール類；酢酸等の有機酸類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、エチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類が使用できる。これらの溶媒は1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、使用量は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーランチポリマーの質量に対して0.2～1, 000倍質量、好ましくは1～500倍質量、より好ましくは5～100倍質量、最も好ましくは10～50倍質量の溶媒を使用することが好ましい。

[0037] 好適な塩基としては一般に、例えば、無機化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物；酸化リチウム、酸化カルシウム等のアルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等のアルカリ金属水素化物及びアルカリ土類金属水素化物；ナトリウムアミド等のアルカリ金属アミド；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等のアルカリ金属炭酸塩及びアルカリ土

類金属炭酸塩；重炭酸ナトリウム等のアルカリ金属重炭酸塩などが、例えば、有機金属化合物としては、アルカリ金属アルキル、アルキルマグネシウムハロゲン化物、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ土類金属アルコキシド、ジメトキシマグネシウム等が使用される。特に好ましいのは、炭酸カリウム及び炭酸ナトリウムである。また、使用量は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーのハロゲン原子 1 モルに対して 0.2～10 モル当量、好ましくは 0.5～10 モル当量、最も好ましくは 1～5 モル当量の塩基を使用することが好ましい。

[0038] この反応では反応開始前に反応系内の酸素を十分に除去することが好ましく、窒素、アルゴン等の不活性気体で系内を置換するとよい。反応条件としては、反応時間は 0.01～100 時間、反応温度は 0～300℃から、適宜選択される。好ましくは反応時間が 0.1～72 時間で、反応温度が 20～150℃である。

[0039] 第三級アミンを用いた場合、塩基の存在／非存在に関わらず、式 [1] で表されるハイパーブランチポリマーを得ることができる。

塩基の非存在下で、第一級アミン又は第二級アミン化合物と分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーを反応させた場合、それぞれに対応するハイパーブランチポリマーの末端第二級アミン及び第三級アミンがプロトン化されたアンモニウム基末端のハイパーブランチポリマーが得られる。また、塩基を用いて反応を行った場合においても、有機溶媒中で塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等の酸の水溶液と混合することにより、対応するハイパーブランチポリマーの末端第二級アミン及び第三級アミンがプロトン化されたアンモニウム基末端のハイパーブランチポリマーが得られる。

[0040] 前記ハイパーブランチポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w が 500～5,000,000 であり、好ましくは 1,000～1,000,000 であり、より好ましくは 2,000～500,000 であり、最も好ましくは 3,000～200,000 である。また、分散度 M_w （重量平均分子量）／ M_n （数平均

分子量)としては1.0~7.0であり、好ましくは1.1~6.0であり、より好ましくは1.2~5.0である。

[0041] [金属微粒子会合体及び会合体混合物の製造]

本発明の金属微粒子会合体又は会合体混合物は、前述の金属微粒子及び前述のハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤を含む予備混合物、そしてさらに前述の導電性担体を含む予備混合物を、200℃以上で加熱処理することにより得られる。

[0042] 上記製造方法の一例としては、前記ハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子を溶解した溶液に、上記金属微粒子を構成する金属の塩（以降、金属塩と称する）の水溶液を添加し、ハイパーブランチポリマーと金属微粒子の複合体を形成し、加熱処理により溶媒及びハイパーブランチポリマーを焼成除去し、金属微粒子会合体を製造する方法、また複合体形成後、この複合体を含有する溶液に導電性担体を含有する溶液を加えて均一となるように混合し、加熱処理により溶媒及びハイパーブランチポリマーを焼成除去し、導電性担体に担持された金属微粒子会合体を製造する方法が挙げられる。

ここで複合体とは、前記ハイパーブランチポリマーの分子末端のアミノ基の作用により、金属微粒子に接触又は近接した状態で両者が共存し、粒子状の形態を為すものであり、言い換えると、前記ハイパーブランチポリマーのアミノ基が金属微粒子に付着又は配位した構造を有する複合体であると表現される。

従って、本明細書における「複合体」には、上述のように金属微粒子とハイパーブランチポリマーが結合して一つの複合体を形成しているものだけでなく、金属微粒子とハイパーブランチポリマーが結合部分を形成することなく、夫々独立して存在しているものも含まれていると解される。

[0043] 上記ハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤と金属微粒子の複合体の形成方法としては、上記ハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤を溶解した溶液に金属塩の水溶液を添加した後、これに紫外線を照射するか或いは還元剤を添加するなどして、金属イオンを還元することに

よる方法がある。

[0044] 前記金属塩としては、塩化金酸、硝酸銀、硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅、塩化スズ、塩化第一白金、塩化白金酸、 $Pt(dba)_2$ [dba =ジベンジリデンアセトン]、 $Pt(cod)_2$ [cod =1, 5-シクロオクタジエン]、 $Pt(CH_3)_2(cod)$ 、塩化パラジウム、酢酸パラジウム ($Pd(OC(=O)CH_3)_2$)、硝酸パラジウム、 $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ 、 $Pd(dba)_2$ 、 $Ni(cod)_2$ 等が挙げられる。

前記還元剤としては、特に限定されるものではなく、種々の還元剤を用いることができ、金属種等により還元剤を選択することが好ましい。用いることができる還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム等の水素化ホウ素金属塩；水素化アルミニウムリチウム、水素化アルミニウムカリウム、水素化アルミニウムセシウム、水素化アルミニウムベリリウム、水素化アルミニウムマグネシウム、水素化アルミニウムカルシウム等の水素化アルミニウム塩；ヒドラジン化合物；クエン酸及びその塩；コハク酸及びその塩；アスコルビン酸及びその塩；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ポリオール等の第一級又は第二級アルコール類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン [TMEDA]、エチレンジアミン四酢酸 [EDTA] 等の第三級アミン類；ヒドロキシルアミン；トリ- n -プロピルホスフィン、トリ- n -ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリエトキシホスフィン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン [DPPPE]、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン [DPPPP]、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン [DPPPF]、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル [BINAP] 等のホスフィン類などが挙げられる。

上記還元反応において使用可能な溶媒としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤を必要濃

度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル系類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられる。

[0045] また、ハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤と金属微粒子の複合体の形成方法としては、低級アンモニウム配位子によりある程度安定化した金属微粒子を合成した後にハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤により配位子を交換する方法や、アンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤の溶液中で、金属イオンを直接還元することにより複合体を形成する方法も挙げられる。

[0046] 配位子交換法において、原料となる低級アンモニウム配位子によりある程度安定化した金属微粒子は、*Journal of Organometallic Chemistry* 1996, 520, 143-162等に記載の方法で合成することができる。得られた金属微粒子の反応混合溶液に、アンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤を溶解し、室温（およそ25℃）又は加熱攪拌することにより目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

使用する溶媒としては、金属微粒子とアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤とを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられる。

金属微粒子の反応混合液と、アンモニウム基を有するハイパーブランチポ

リマーからなる金属微粒子分散剤を混合する温度は、通常0℃乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができ、好ましくは、室温（およそ25℃）乃至60℃の範囲である。

なお、配位子交換法において、アミン系分散剤（低級アンモニウム配位子）以外にホスフィン系分散剤（ホスフィン配位子）を用いることによっても、あらかじめ金属微粒子をある程度安定化することができる。

[0047] 直接還元方法としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤を溶媒に溶解し、水素ガス雰囲気下で反応させることにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

ここで用いられる金属イオン源としては、上述の金属塩や、ペンタカルボニル鉄 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、オクタカルボニルジコバルト $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 、テトラカルボニルニッケル $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 等の金属カルボニル錯体を使用できる。また金属オレフィン錯体や金属ホスフィン錯体、金属窒素錯体等の0価の金属錯体も使用できる。

使用する溶媒としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、エタノール、プロパノール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられる。

金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを混合する温度は、通常0℃乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができる。

[0048] また、直接還元方法として、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを溶媒に溶解し、熱分解反応させることにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

ここで用いられる金属イオン源としては、上述の金属塩や金属カルボニル

錯体やその他の0価の金属錯体、酸化銀等の金属酸化物が使用できる。

使用する溶媒としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル系類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられる。

金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを混合する温度は、通常0℃乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができ、好ましくは溶媒の沸点近傍、例えばトルエンの場合は110℃（加熱還流）である。

[0049] 上記複合体の形成にあたり、上記ハイパーブランチポリマーの添加量は、上記金属微粒子100質量部に対して50～2,000質量部が好ましい。50質量部未満であると、上記金属微粒子の分散性が不十分であり、2,000質量部を超えると、有機物含有量が多くなり、物性等に不具合が生じやすくなる。より好ましくは、100～1,000質量部である。

なお得られたアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーからなる微粒子分散剤と金属微粒子の複合体は、再沈殿等の精製処理を経て、粉末などの固形物の形態とすることができる。

[0050] こうして得られたハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤と金属微粒子の複合体を適当な溶媒に溶解（分散）し、この溶液（分散液）に、所望により前述の導電性担体を適当な溶媒に分解（分散）させた溶液（分散液）に加え、均一となるように十分に混合する。

使用する溶媒としては、前記複合体並びに前記複合体と導電性担体とを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化

炭化水素類；テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル系類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられる。

[0051] ハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤と金属微粒子の複合体を溶解（分散）させた溶液（分散液）に導電性担体を添加する場合、その添加量は、導電性担体に担持される金属微粒子会合体の担持量が、導電性担体と金属微粒子会合体の全量に対して、１～８０質量％、好ましくは２～６０質量％、より好ましくは３～５０質量％となる量にて、添加することが好ましい。

[0052] その後、ハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤と金属微粒子の複合体を含有する溶液（分散液）、又は該複合体を含有する溶液（分散液）と導電性担体を含有する溶液（分散液）を２００℃以上の温度で加熱処理する。加熱処理は好ましくは窒素、アルゴン或いはヘリウム等の不活性ガス雰囲気下で実施され、好ましくは３００℃以上の温度で、より好ましくは４００℃以上の温度で、好ましくは１，０００℃以下の温度で、通常１分間～２４時間、好ましくは５分間～１２時間、より好ましくは１０分間～６時間実施する。

[0053] こうして得られる金属微粒子会合体並びに会合体混合物において、金属微粒子会合体は複数個の金属微粒子がまるで花の房や果実の房のようなクラスター状（房状）に配置され会合した形状を有してなり、また会合体混合物は、該会合体が導電性担体に担持されてなる謂わば会合体触媒の形態にある。

[0054] [燃料電池電極触媒]

本発明の金属微粒子会合体又は会合体混合物は触媒として、特に燃料電池の電極触媒として好適に使用し得る。すなわち、本発明は前記会合体触媒からなる燃料電池電極触媒並びに該燃料電池電極触媒を具備する燃料電池も対象とする。

前記燃料電池の種類としては、特に限定されず、固体高分子型燃料電池、

アルカリ型燃料電池、リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体酸化物型燃料電池などが挙げられる。なかでも小型かつ高密度・高出力化が可能である固体高分子型燃料電池が好ましく挙げられる。

[0055] 固体高分子型燃料電池において、上記電極触媒は、アノード側電極触媒層及び／又はカソード側電極触媒層における電極触媒として用いられるのが好ましく、電極反応において高い酸素還元活性が必要とされるカソード側電極触媒層に少なくとも用いられるのがよい。

実施例

[0056] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。実施例において、試料の物性測定は、下記の条件のもとで下記の装置を使用して行った。

[0057] (1) GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー)

装置：東ソー (株) 製 HLC-8220GPC

カラム：Shodex KF-804L + KF-803L

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：UV (254nm)、RI

(2) ^1H NMRスペクトル

装置：日本電子 (株) 製 JNM-L400

溶媒： CDCl_3

内部標準：テトラメチルシラン (0.00ppm)

(3) ^{13}C NMRスペクトル

装置：日本電子 (株) 製 JNM-ECA700

溶媒： CDCl_3

緩和試薬：トリスアセチルアセトナートクロム ($\text{Cr}(\text{acac})_3$)

基準： CDCl_3 (77.0ppm)

(4) ICP発光分析 (誘導結合プラズマ発光分析)

装置：(株) 島津製作所製 ICPM-8500

(5) 超音波処理 (超音波洗浄器)

装置 : アズワン (株) 製 A S U - 2

(6) T E M (透過型電子顕微鏡)

装置 : (株) 日立ハイテクノロジーズ製 H - 8 0 0 0

加速電圧 : 2 0 0 k V

(7) C V (サイクリックボルタンメトリー)

装置 : 北斗電工 (株) 製 電気化学測定システム H Z - 5 0 0 0

対極 : インターケミー (株) 製 P t ワイヤー C P t

参照電極 : ビー・エー・エス (株) 製 水銀硫酸水銀参照電極 R E - 2

C

作用極 : ビー・エー・エス (株) 製 G C E グラッシーカーボン電極

電解液 A (ギ酸酸化活性評価) : 0. 0 5 m o l / L 硫酸水溶液 - 5 m o l / L ギ酸水溶液混合溶液 (体積比 1 : 1) (窒素 2 0 0 m L / 分でバブリング)

電解液 B (酸素還元活性評価) : 0. 0 5 m o l / L 硫酸水溶液 (窒素又は酸素 2 0 0 m L / 分でバブリング)

掃引電位 : 0 ~ 1 V (対水素標準電極)

サイクル数 : 1 0 回

スキャン速度 : 1 0 m V / 秒

(8) 発電試験

装置 : 北斗電工 (株) 製 電気化学測定システム H Z - 5 0 0 0

試験セル : (株) 東陽テクニカ製 F C - 0 5 - 0 2

発電燃料 (アノード) : 7 m o l / L ギ酸水溶液、3 m L / 分

(カソード) : 酸素、0. 2 L / 分

セル温度 : 3 0 ° C

[0058] また使用した試薬等の略号は以下のとおりである。

H P S : ハイパーブランチポリスチレン [日産化学工業 (株) 製 ハイパーテック (登録商標) H P S - 2 0 0]

I P A : イソプロパノール

I P E : ジイソプロピルエーテル

d b a : ジベンジリデンアセトン ($C_6H_5CH=CH-C(=O)-CH=CHC_6H_5$)

C B : カーボンブラック [キャボット社製 VULCAN (登録商標) XC 72]

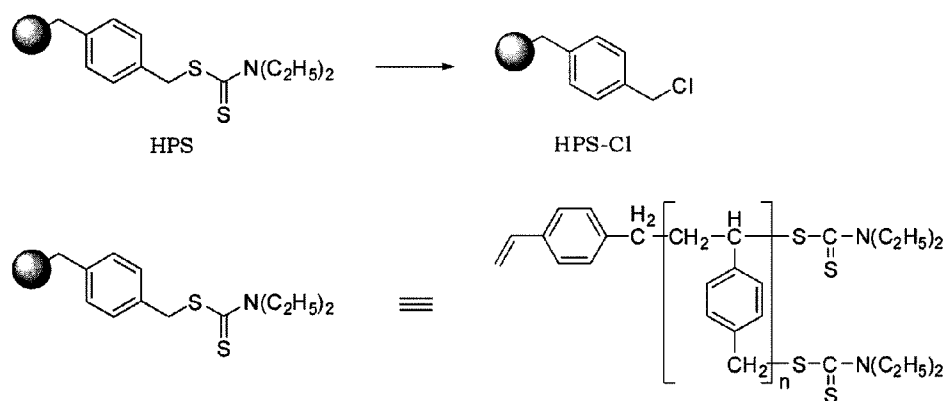
P B : パラジウムブラック [Alfa Aesar社製 Pd-black, 99.9%]

P t B : 白金ブラック [Johnson Matthey Fuel Cells社製 HiSPEC (登録商標) 1000]

P t C : 白金炭素 [田中貴金属販売(株)製 TEC10E50E、白金担持量50質量%]

P V P : ポリビニルピロリドン

[0059] [合成例1] 塩素化ハイパーブランチポリマー (HPS-Cl) の製造 [化8]



500 mL の反応フラスコに、塩化スルフリル [キシダ化学(株)製] 27 g 及びクロロホルム 50 g を仕込み、攪拌して均一に溶解させた。この溶液を窒素気流下 0℃ まで冷却した。

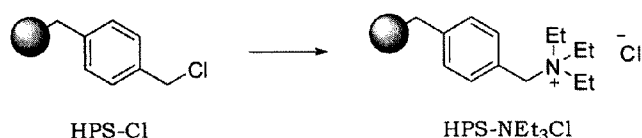
別の 300 mL の反応フラスコに、ジチオカルバメート基を分子末端に有するハイパーブランチポリスチレン HPS 15 g 及びクロロホルム 150 g を仕込み、窒素気流下均一になるまで攪拌した。

前述の0℃に冷却されている塩化スルフリル／クロロホルム溶液中に、窒素気流下、HPS／クロロホルム溶液が仕込まれた前記300mLの反応フラスコから、送液ポンプを用いて、該溶液を反応液の温度が−5～5℃となるように60分間かけて加えた。添加終了後、反応液の温度を−5～5℃に保持しながら6時間攪拌した。

さらにこの反応液へ、シクロヘキセン〔東京化成工業（株）製〕16gをクロロホルム50gに溶かした溶液を、反応液の温度が−5～5℃となるように加えた。添加終了後、この反応液をIPA1,200gに添加してポリマーを沈殿させた。この沈殿をろ取して得られた白色粉末をクロロホルム100gに溶解し、これをIPA500gに添加してポリマーを再沈殿させた。この沈殿物を減圧ろ過し、真空乾燥して、塩素原子を分子末端に有するハイパーブランチポリマー（HPS-Cl）8.5gを白色粉末として得た（収率99%）。

得られたHPS-Clの¹H NMRスペクトルを図1に示す。ジチオカルバメート基由来のピーク（4.0ppm、3.7ppm）が消失していることから、得られたHPS-Clは、HPS分子末端のジチオカルバメート基がほぼ全て塩素原子に置換されていることが明らかとなった。また、得られたHPS-ClのGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは14,000、分散度M_w/M_nは2.9であった。

[0060] [合成例2] ハイパーブランチポリマー1（HPS-NEt₃Cl）の製造
[化9]



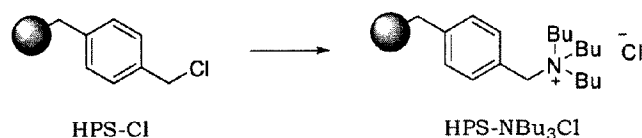
還流塔を付した50mLの反応フラスコに、合成例1で製造したHPS-Cl 3.0g（20mmol）、トリエチルアミン〔純正化学（株）製〕2.0g（20mmol）及びクロロホルム／IPA混合液（体積比2：1）30mLを仕込み、窒素置換した。この混合物を、攪拌しながら48時間加

熱還流した。

液温 30℃まで冷却後、溶媒を留去した。得られた残渣をクロロホルム 50 mL に溶解し、これを IPE 200 mL に添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、40℃で真空乾燥して、トリエチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー 1（以下 HBP 1 と略す。）6.1 g を薄茶色粉末として得た。

得られた HBP 1 の ^{13}C NMR スペクトルを図 2 に示す。塩素原子が結合したメチレン基と、アンモニウム基が結合したメチレン基のピークから、得られた HBP 1 は、HPS-Cl 分子末端の塩素原子の 91% がアンモニウム基に置換されていることが明らかとなった。

[0061] [合成例 3] ハイパーブランチポリマー 2 (HPS-NBu₃Cl) の製造 [化10]



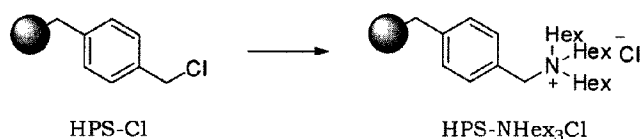
還流塔を付した 50 mL の反応フラスコに、合成例 1 で製造した HPS-Cl 3.0 g (20 mmol)、トリブチルアミン [純正化学 (株) 製] 3.7 g (20 mmol) 及びクロロホルム / IPA 混合液 (体積比 2 : 1) 60 g を仕込み、窒素置換した。この混合物を、攪拌しながら 48 時間加熱還流した。

液温 30℃まで冷却後、溶媒を留去した。得られた残渣を、クロロホルム 50 mL に溶解し、これを IPE 200 mL に添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、40℃で真空乾燥して、トリブチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー 2（以下、HBP 2 と略す。）5.8 g を薄茶色粉末として得た。

得られた HBP 2 の ^{13}C NMR スペクトルを図 3 に示す。塩素原子が結合したメチレン基と、アンモニウム基が結合したメチレン基のピークから、得られた HBP 2 は、HPS-Cl 分子末端の塩素原子の 80% がアンモニ

ウム基に置換されていることが明らかとなった。

[0062] [合成例4] ハイパーブランチポリマー3 (HPS-NHex₃Cl) の製造
[化11]

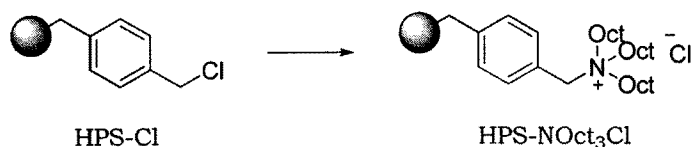


還流塔を付した50 mLの反応フラスコに、合成例1で製造したHPS-Cl 3.0 g (20 mmol)、トリヘキシルアミン [Alfa Aesar社製] 5.4 g (20 mmol) 及びクロロホルム/IPA混合液 (体積比4:1) 80 gを仕込み、窒素置換した。この混合物を、攪拌しながら48時間加熱還流した。

液温30℃まで冷却後、溶媒を留去した。得られた残渣を、クロロホルム80 gに溶解し、これをIPE 400 gに添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、40℃で真空乾燥して、トリヘキシルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー3 (以下、HBP3と略す。) 7.2 gを白色粉末として得た。

得られたHBP3の¹³C NMRスペクトルを図4に示す。塩素原子が結合したメチレン基と、アンモニウム基が結合したメチレン基のピークから、得られたHBP3は、HPS-Cl分子末端の塩素原子の76%がアンモニウム基に置換されていることが明らかとなった。

[0063] [合成例5] ハイパーブランチポリマー4 (HPS-NOct₃Cl) の製造
[化12]



還流塔を付した100 mLの反応フラスコに、合成例1で製造したHPS-Cl 4.6 g (30 mmol)、トリオクチルアミン [純正化学(株)製] 10.6 g (30 mmol) 及びクロロホルム/IPA混合液 (体積比4

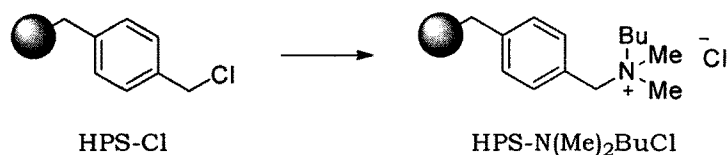
: 1) 150 g を仕込み、窒素置換した。この混合物を、攪拌しながら 48 時間加熱還流した。

液温 30℃ まで冷却後、溶媒を留去した。得られた残渣を、クロロホルム 150 g に溶解し、0℃ に冷却した。この溶液を 0℃ の IPE 3,000 g に添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、40℃ で真空乾燥して、トリオクチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー 4 (以下、HBP4 と略す。) 9.6 g を淡黄色粉末として得た。

得られた HBP4 の ^{13}C NMR スペクトルを図 5 に示す。塩素原子が結合したメチレン基と、アンモニウム基が結合したメチレン基のピークから、得られた HBP4 は、HPS-Cl 分子末端の塩素原子の 71% がアンモニウム基に置換されていることが明らかとなった。

[0064] [合成例 6] ハイパーブランチポリマー 5 (HPS-N(Me)₂BuCl) の製造

[化13]



還流塔を付した 100 mL の反応フラスコに、合成例 1 で製造した HPS-Cl 3.0 g (20 mmol)、ブチルジメチルアミン [Aldrich 社製] 2.0 g (20 mmol) 及びクロロホルム / IPA 混合液 (体積比 2 : 1) 50 g を仕込み、窒素置換した。この混合物を、攪拌しながら 48 時間加熱還流した。

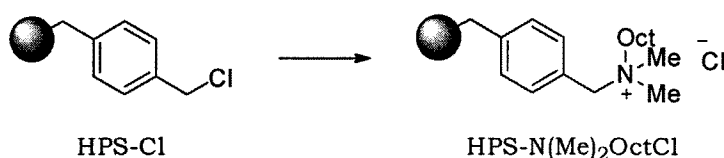
液温 30℃ まで冷却後、溶媒を留去した。得られた残渣を、クロロホルム 50 g に溶解し、これを IPE 1,000 g に添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、40℃ で真空乾燥して、ブチルジメチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー 5 (以下、HBP5 と略す。) 3.9 g を白色粉末として得た。

得られた HBP5 の ^{13}C NMR スペクトルを図 6 に示す。塩素原子が結

合したメチレン基と、アンモニウム基が結合したメチレン基のピークから、得られたHBP5は、HPS-Cl分子末端の塩素原子が定量的にアンモニウム基に置換されていることが明らかとなった。

[0065] [合成例7] ハイパーブランチポリマー6 (HPS-N(Me)₂OctCl) の製造

[化14]



還流塔を付した100 mLの反応フラスコに、合成例1で製造したHPS-Cl 3.0 g (20 mmol)、ジメチルオクチルアミン〔関東化学(株)製〕3.1 g (20 mmol)及びクロロホルム／IPA混合液(体積比4:1) 60 gを仕込み、窒素置換した。この混合物を、攪拌しながら48時間加熱還流した。

液温30℃まで冷却後、溶媒を留去した。得られた残渣を、クロロホルム60 gに溶解し、これをIPE1, 200 gに添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、40℃で真空乾燥して、ジメチルオクチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー6(以下、HBP6と略す。) 5.6 gを白色粉末として得た。

得られたHBP6の¹³C NMRスペクトルを図7に示す。塩素原子が結合したメチレン基と、アンモニウム基が結合したメチレン基のピークから、得られたHBP6は、HPS-Cl分子末端の塩素原子が定量的にアンモニウム基に置換されていることが明らかとなった。

[0066] [実施例1] パラジウム微粒子会合体1の製造

50 mLの二つ口フラスコに、合成例2で製造したHBP1 200 mg、Pd₂(dba)₃・CHCl₃〔エヌ・イー ケムキャット(株)製〕100 mg及びクロロホルム／エタノール混合液(体積比2:1) 10 mLを仕

込み、窒素置換した。この混合物を、攪拌しながら 70℃で 6 時間攪拌した。

液温 30℃まで冷却後、溶媒を留去した。得られた残渣をクロロホルム 10 mL に溶解し、これを IPE 50 mL に添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、60℃で真空乾燥して、HBP1 とパラジウム微粒子との複合体 (HBP1-Pd) 143 mg を黒色粉末として得た。

ICP 発光分析の結果から、得られた HBP1-Pd のパラジウム含有量は 19 質量%であった。

次に、HBP1-Pd 濃度が 10 mg/mL となるように HBP1-Pd 及びエタノールを混合し、30 分間超音波処理して HBP1-Pd/エタノール溶液を得た。

別途、CB 濃度が 10 mg/mL となるように CB 及びエタノールを混合し、30 分間超音波処理して CB/エタノール分散液を得た。

上記 HBP1-Pd/エタノール溶液及び CB/エタノール分散液を同体積ずつ混合し、30 分間超音波処理した。この混合液をるつぽに入れ、窒素雰囲気下、5℃/分で 500℃まで昇温し、そのまま 500℃で 1 時間加熱した。室温 (およそ 25℃) まで放冷して、CB に担持したパラジウム微粒子会合体 1 を得た。

得られた混合物 (CB + パラジウム微粒子会合体 1) のパラジウム含有量は 14 質量%であった。また、該混合物を TEM で観察したところ、該混合物中のパラジウム粒子径 (一次粒子径) は 2~4 nm であり、この一次粒子が複数会合した 10~50 nm の会合体が形成していることが確認された。

[0067] [実施例 2] パラジウム微粒子会合体 2 の製造

HBP1 を合成例 3 で製造した HBP2 に変更した以外は実施例 1 と同様に操作し、HBP2 とパラジウム微粒子との複合体 (HBP2-Pd) を得た。ICP 発光分析の結果から、得られた HBP2-Pd のパラジウム含有量は 9 質量%であった。また、TEM 観察による該複合体中のパラジウム粒子径は 2~4 nm であった。該複合体の TEM 画像を図 8 に示す。

さらに、HBP1-Pdを上記HBP2-Pdに変更した以外は実施例1と同様に操作し、CBに担持したパラジウム微粒子会合体2を得た。

得られた混合物（CB+パラジウム微粒子会合体2）のパラジウム含有量は16質量%であった。また、該混合物をTEMで観察したところ、該混合物中のパラジウム粒子径（一次粒子径）は2～4nmであり、この一次粒子が複数会合した10～25nmの会合体が形成していることが確認された。該混合物のTEM画像を図9に示す。なお図9において、白色点線で囲まれた略円形領域が会合体を示し、該領域（会合体）中の黒色の点状部分が金属微粒子（パラジウム微粒子）を示す。そして黒色点線で囲まれたより大きい略円形領域が導電性担体（CB）を示している。

[0068] [実施例3] パラジウム微粒子会合体3の製造

HBP1を合成例4で製造したHBP3に変更した以外は実施例1と同様に操作し、HBP3とパラジウム微粒子との複合体（HBP3-Pd）を得た。ICP発光分析の結果から、得られたHBP3-Pdのパラジウム含有量は22質量%であった。

さらに、HBP1-Pdを上記HBP3-Pdに変更し、HBP3-Pdをアセトンに溶解した以外は実施例1と同様に操作し、CBに担持したパラジウム微粒子会合体3を得た。

得られた混合物（CB+パラジウム微粒子会合体3）のパラジウム含有量は17質量%であった。また、該混合物をTEMで観察したところ、該混合物中のパラジウム粒子径（一次粒子径）は2～4nmであり、この一次粒子が複数会合した10～70nmの会合体が形成していることが確認された。

[0069] [実施例4] パラジウム微粒子会合体4の製造

HBP1を合成例5で製造したHBP4に変更した以外は実施例1と同様に操作し、HBP4とパラジウム微粒子との複合体（HBP4-Pd）を得た。ICP発光分析の結果から、得られたHBP4-Pdのパラジウム含有量は11質量%であった。

さらに、HBP1-Pdを上記HBP4-Pdに変更し、HBP4-Pd

をアセトンに溶解した以外は実施例 1 と同様に操作し、C B に担持したパラジウム微粒子会合体 4 を得た。

得られた混合物（C B + パラジウム微粒子会合体 4）のパラジウム含有量は 8 質量％であった。また、該混合物を T E M で観察したところ、該混合物中のパラジウム粒子径（一次粒子径）は 2 ～ 4 n m であり、この一次粒子が複数会合した 1 0 ～ 5 0 n m の会合体が形成していることが確認された。

[0070] [実施例 5] パラジウム微粒子会合体 5 の製造

H B P 1 を合成例 6 で製造した H B P 5 に変更した以外は実施例 1 と同様に操作し、H B P 5 とパラジウム微粒子との複合体（H B P 5 - P d）を得た。I C P 発光分析の結果から、得られた H B P 5 - P d のパラジウム含有量は 1 1 質量％であった。

さらに、H B P 1 - P d を上記 H B P 5 - P d に変更した以外は実施例 1 と同様に操作し、C B に担持したパラジウム微粒子会合体 5 を得た。

得られた混合物（C B + パラジウム微粒子会合体 5）のパラジウム含有量は 1 6 質量％であった。また、該混合物を T E M で観察したところ、該混合物中のパラジウム粒子径（一次粒子径）は 2 ～ 4 n m であり、この一次粒子が複数会合した 1 0 ～ 5 0 n m の会合体が形成していることが確認された。

[0071] [実施例 6] パラジウム微粒子会合体 6 の製造

H B P 1 - P d を実施例 5 で製造した H B P 5 - P d に、加熱温度を 3 0 0 °C にそれぞれ変更した以外は実施例 1 と同様に操作し、C B に担持したパラジウム微粒子会合体 6 を得た。

得られた混合物（C B + パラジウム微粒子会合体 6）のパラジウム含有量は 1 4 質量％であった。また、該混合物を T E M で観察したところ、該混合物中のパラジウム粒子径（一次粒子径）は 2 ～ 4 n m であり、この一次粒子が複数会合した 1 0 ～ 5 0 n m の会合体が形成していることが確認された。

[0072] [実施例 7] パラジウム微粒子会合体 7 の製造

H B P 1 を合成例 7 で製造した H B P 6 に変更した以外は実施例 1 と同様に操作し、H B P 6 とパラジウム微粒子との複合体（H B P 6 - P d）を得

た。ICP発光分析の結果から、得られたHBP6-Pdのパラジウム含有量は21質量%であった。

さらに、HBP1-Pdを上記HBP6-Pdに変更し、HBP6-Pdをアセトンに溶解した以外は実施例1と同様に操作し、CBに担持したパラジウム微粒子会合体7を得た。

得られた混合物（CB+パラジウム微粒子会合体7）のパラジウム含有量は13質量%であった。また、該混合物をTEMで観察したところ、該混合物中のパラジウム粒子径（一次粒子径）は2～4nmであり、この一次粒子が複数会合した10～60nmの会合体が形成していることが確認された。

[0073] [実施例8] パラジウム微粒子会合体のギ酸酸化活性

実施例1～7で製造したCBに担持したパラジウム微粒子会合体1～7を、それぞれ10mg/mLとなるようにIPAに加えた。この各混合液を10分間超音波処理し、触媒インクを得た。この触媒インク7.5μLをグラッシーカーボン電極上全面に滴下し、室温（およそ25℃）で20分間乾燥した。その後、塗布した触媒インクの上に5質量%ナフィオン（登録商標）分散溶液〔和光純薬工業（株）製〕2.5μLを滴下し、室温（およそ25℃）で20分間乾燥した。さらに80℃で2時間乾燥することで、それぞれのパラジウム微粒子会合体を触媒とした作用電極を作製した。

上記作用電極、Hg/HgSO₄参照電極及びPtワイヤー対極からなる三電極セルを作製し、サイクリックボルタンメトリー（CV）を測定した。各作用電極の0.5V（対水素基準電極）における単位パラジウム質量当りの最大電流値を算出し、ギ酸酸化活性を評価した。結果を表1に併せて示す。

[0074] [比較例1] HBP5を分散剤として用いたパラジウム触媒のギ酸酸化活性

実施例5で製造した複合体 HBP5-Pd及びエタノールを、HBP5-Pd濃度が10mg/mLとなるように混合し、30分間超音波処理してHBP5-Pd/エタノール溶液を得た。

別途、CB濃度が10mg/mLとなるようにCB及びエタノールを混合し、30分間超音波処理してCB/エタノール分散液を得た。

上記HBP5-Pd/エタノール溶液及びCB/エタノール分散液を同体積ずつ混合し、30分間超音波処理することで触媒インクを得た。

得られた触媒インクをTEMで観察したところ、該インク中のパラジウム粒子径（一次粒子径）は2～4 nmであり、この一次粒子は会合や凝集することなく、CB上に均一に分散していることが確認された。

この触媒インクを使用して、実施例8と同様に作用電極を作製し、ギ酸酸化活性を評価した。結果を表1に併せて示す。

[0075] [比較例2] PB/CB混合物のギ酸酸化活性

PB濃度が10 mg/mLとなるようにPB及びIPAを混合し、30分間超音波処理してPB/IPA分散液を得た。

別途、CB濃度が10 mg/mLとなるようにCB及びエタノールを混合し、30分間超音波処理してCB/エタノール分散液を得た。

上記PB/IPA分散液及びCB/エタノール分散液を同体積ずつ混合し、30分間超音波処理することで触媒インクを得た。

得られた触媒インクをTEMで観察したところ、該インク中のパラジウム粒子はシンタリングし、その一次粒子径は20 nmを超えていることが確認された。

この触媒インクを使用して、実施例8と同様に作用電極を作製し、ギ酸酸化活性を評価した。結果を表1に併せて示す。

[0076] [比較例3] PBのギ酸酸化活性

CB/エタノール分散液を混合しなかった以外は比較例2と同様に操作し、触媒インクを得た。

得られた触媒インクをTEMで観察したところ、該インク中のパラジウム粒子はシンタリングし、その一次粒子径は20 nmを超えていることが確認された。

この触媒インクを使用して、実施例8と同様に作用電極を作製し、ギ酸酸化活性を評価した。結果を表1に併せて示す。

[0077] [比較例4] PVPを分散剤として用いたパラジウム触媒のギ酸酸化活性

HBP1-Pdに替えてPVPを分散剤として用いたパラジウム微粒子〔(株)ルネッサンス・エナジー・リサーチ製 ナノパラジウム分散液、平均粒子径2～7nm〕を使用した以外は実施例1と同様に操作し、CBに担持したパラジウム微粒子を得た。得られた混合物（CB+パラジウム微粒子）のパラジウム含有量は10質量%であった。

次に、CBに担持したパラジウム微粒子会合体1～7を上記混合物に変更した以外は実施例8と同様に操作し、ギ酸酸化活性を評価した。結果を表1に併せて示す。

[0078] [表1]

表 1

	分散剤	導電性担体	加熱温度 [°C]	一次粒子径 [nm]	会合体径 [nm]	最大電流値 [mA/mg-Pd]
実施例 1	HBP1	CB	500	2-4	10-50	2,400
実施例 2	HBP2	CB	500	2-4	10-25	3,400
実施例 3	HBP3	CB	500	2-4	10-70	1,800
実施例 4	HBP4	CB	500	2-4	10-50	4,200
実施例 5	HBP5	CB	500	2-4	10-50	2,600
実施例 6	HBP5	CB	300	2-4	10-50	1,400
実施例 7	HBP6	CB	500	2-4	10-60	2,600
比較例 1	HBP5	CB	非加熱	2-4	均一分散	2
比較例 2	なし	CB	非加熱	> 20	凝集	400
比較例 3	なし	なし	非加熱	> 20	凝集	400
比較例 4	PVP	CB	500	未観察	未観察	600

[0079] 表1に示したように、本願発明のパラジウム微粒子会合体（実施例1～7）は、従来使用されているPB（比較例2，3）に比べ、4～10倍と極めて高いギ酸酸化活性を示した。また、本願発明と同じハイパーブランチポリマーを分散剤として用い加熱処理を行わなかったパラジウム微粒子（比較例1）は、会合体を形成せず、極めて低いギ酸酸化活性であった。さらに、本願発明のパラジウム微粒子会合体（実施例1～7）は、直鎖状のポリマーであるPVPを分散剤として用い加熱処理を行ったパラジウム微粒子（比較例

4)と比較しても、3～7倍と極めて高いギ酸酸化活性を示した。

[0080] [実施例9] パラジウム微粒子会合体7を用いた直接ギ酸型燃料電池の発電特性

実施例7で製造したCBに担持したパラジウム微粒子会合体7を10mg/mLとなるようにIPAに加え、10分間超音波処理した。そこへ、5質量%ナフィオン（登録商標）分散溶液〔和光純薬工業（株）製〕を、ナフィオン（登録商標）添加量が該混合液中のパラジウム質量の20質量%となるように加えた。この混合液を、さらに10分間超音波処理し、触媒インクを得た。

この触媒インク2.5mLを、予め下地層としてCBを塗布したカーボンペーパー（22×22mm、CB塗布量：1mg/cm²）上全面に滴下し、室温（およそ25℃）で20分間乾燥した。さらに80℃で2時間乾燥することで、燃料電池用アノード電極を作製した。

上記アノード電極及び1mg/cm²Pt/C電極〔（株）東陽テクニカ製 EC-20-10-7〕でナフィオン（登録商標）膜〔デュポン社製 Nafion（登録商標）117〕を挟み込み、137℃で3分間ホットプレスすることで、膜電極接合体（MEA）を作製した。これを発電セルに組み込み、電流－電圧（i－v）測定を行った。得られたi－v曲線及び電力密度曲線を図10に示す。また、最大電力密度を単位パラジウム質量で規格化した電池出力を算出し、燃料電池の発電特性を評価した。結果を表2に示す。

[0081] [比較例5] PB/CB混合物を用いた直接ギ酸型燃料電池の発電特性

PB濃度が10mg/mLとなるようにPB及びIPAを混合し、30分間超音波処理してPB/IPA分散液を得た。

別途、CB濃度が10mg/mLとなるようにCB及びIPAを混合し、30分間超音波処理してCB/IPA分散液を得た。

上記PB/IPA分散液及びCB/IPA分散液を同体積ずつ混合し、30分間超音波処理した。そこへ、5質量%ナフィオン（登録商標）分散溶液

〔和光純薬工業（株）製〕を、ナフィオン（登録商標）添加量が該混合液中のパラジウム質量の20質量%となるように加えた。この混合液を、さらに10分間超音波処理し、触媒インクを得た。

この触媒インクをPB量で107mg使用した以外は実施例9と同様に操作し、燃料電池の発電特性を評価した。結果を図10及び表2に併せて示す。

[0082] 〔比較例6〕PBを用いた直接ギ酸型燃料電池の発電特性

CB／エタノール分散液を混合しなかった以外は比較例5と同様に操作し、燃料電池の発電特性を評価した。結果を図10及び表2に併せて示す。

[0083] 〔比較例7〕PVP分散パラジウム触媒を用いた直接ギ酸型燃料電池の発電特性

CBに担持したパラジウム微粒子会合体7を比較例4で製造したCBに担持したパラジウム微粒子に変更した以外は実施例9と同様に操作し、燃料電池の発電特性を評価した。結果を図10及び表2に併せて示す。

[0084] 〔表2〕

表2

	分散剤	導電性担体	加熱温度 [°C]	Pd量 [mg/cm ²]	電力密度 [mW/cm ²]	電池出力 [mW/mg-Pd]
実施例9	HBP6	CB	500	0.58	100	172
比較例5	なし	CB	非加熱	2.20	78	35
比較例6	なし	なし	非加熱	2.20	82	37
比較例7	PVP	CB	500	0.20	15	75

[0085] 表2に示したように、本願発明のパラジウム微粒子会合体7（実施例9）は、従来使用されているPB（比較例5，6）に比べおよそ5倍、直鎖状のポリマーであるPVPを分散剤として用い加熱処理を行ったパラジウム微粒子（比較例7）と比較しても2．3倍と極めて高い電池出力を与えることが確認された。

[0086] 〔実施例10〕白金微粒子会合体1の製造

50mLの二つ口フラスコに、合成例2で製造したHBP1 90mg、

Pt (dba)₂ [エヌ・イー ケムキャット (株) 製] 28 mg 及びクロロホルム／エタノール混合液 (体積比 2 : 1) 10 mL を仕込み、窒素置換した。この混合物を、攪拌しながら 70 °C で 6 時間攪拌した。

液温 30 °C まで冷却後、溶媒を留去した。得られた残渣をクロロホルム 10 mL に溶解し、これをヘキサン 50 mL に添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、60 °C で真空乾燥して、HBP1 と白金微粒子との複合体 (HBP1-Pt) 92 mg を黒色粉末として得た。

ICP 発光分析の結果から、得られた HBP1-Pt の白金含有量は 9 質量%であった。

次に、HBP1-Pt 濃度が 10 mg/mL となるように HBP1-Pt 及びエタノールを混合し、30 分間超音波処理して HBP1-Pt／エタノール溶液を得た。

別途、CB 濃度が 10 mg/mL となるように CB 及びエタノールを混合し、30 分間超音波処理して CB／エタノール分散液を得た。

上記 HBP1-Pt／エタノール溶液及び CB／エタノール分散液を同体積ずつ混合し、30 分間超音波処理した。この混合液をるつぽに入れ、窒素雰囲気下、5 °C/分 で 300 °C まで昇温し、そのまま 300 °C で 1 時間加熱した。室温 (およそ 25 °C) まで放冷して、CB に担持した白金微粒子会合体 1 を得た。

得られた混合物 (CB + 白金微粒子会合体 1) の白金含有量は 6 質量%であった。

[0087] [実施例 11] 白金微粒子会合体 2 の製造

HBP1 を合成例 5 で製造した HBP4 に変更した以外は実施例 10 と同様に操作し、HBP4 と白金微粒子との複合体 (HBP4-Pt) 89 mg を黒色粉末として得た。ICP 発光分析の結果から、得られた HBP4-Pt の白金含有量は 11 質量%であった。

さらに、HBP1-Pt を上記 HBP4-Pt に変更し、HBP4-Pt をアセトンに溶解した以外は実施例 10 と同様に操作し、CB に担持した白

金微粒子会合体 2 を得た。

得られた混合物 (C B + 白金微粒子会合体 2) の白金含有量は 8 質量%であった。

[0088] [実施例 1 2] 白金微粒子会合体 3 の製造

H B P 1 を合成例 7 で製造した H B P 6 に変更した以外は実施例 1 0 と同様に操作し、H B P 6 と白金微粒子との複合体 (H B P 6 - P t) 9 1 m g を黒色粉末として得た。I C P 発光分析の結果から、得られた H B P 6 - P t の白金含有量は 1 1 質量%であった。

さらに、H B P 1 - P t を上記 H B P 6 - P t に変更し、H B P 6 - P t をアセトンに溶解した以外は実施例 1 0 と同様に操作し、C B に担持した白金微粒子会合体 3 を得た。

得られた混合物 (C B + 白金微粒子会合体 3) の白金含有量は 5 質量%であった。

[0089] [実施例 1 3] 白金微粒子会合体の酸素還元活性

実施例 1 0 ~ 1 2 で製造した C B に担持した白金微粒子会合体 1 ~ 3 を、それぞれ 1 0 m g / m L となるように I P A に加えた。この各混合液を 1 0 分間超音波処理し、触媒インクを得た。この触媒インク 7 . 5 μ L をグラッシーカーボン電極上全面に滴下し、室温 (およそ 2 5 $^{\circ}$ C) で 2 0 分間乾燥した。その後、塗布した触媒インクの上に 5 質量%ナフィオン (登録商標) 分散溶液 [和光純薬工業 (株) 製] 2 . 5 μ L を滴下し、室温 (およそ 2 5 $^{\circ}$ C) で 2 0 分間乾燥した。さらに 8 0 $^{\circ}$ C で 2 時間乾燥することで、それぞれの白金微粒子会合体を触媒とした作用電極を作製した。

上記作用電極、H g / H g S O ₄ 参照電極及び P t ワイヤ対極からなる三電極セルを作製し、サイクリックボルタンメトリー (C V) を測定した。なお、C V は窒素バブリング下でのサイクリックボルタモグラムから酸素バブリング下でのそれを差し引いて求めた。各作用電極の 0 . 5 V (対水素基準電極) における単位白金質量当りの最大電流値を算出し、酸素還元活性を評価した。結果を表 3 に併せて示す。

[0090] [比較例 8] PtB の酸素還元活性

PtB 濃度が 10 mg/mL となるように PtB 及び IPA を混合し、30 分間超音波処理して PtB/IPA 分散液を得た。

この PtB/IPA 分散液を触媒インクとして使用して、実施例 13 と同様に作用電極を作製し、酸素還元活性を評価した。結果を表 3 に併せて示す。

[0091] [比較例 9] PtC の酸素還元活性

PtC 濃度が 10 mg/mL となるように PtC 及び IPA を混合し、30 分間超音波処理して PtC/IPA 分散液を得た。

この PtC/IPA 分散液を触媒インクとして使用して、実施例 13 と同様に作用電極を作製し、酸素還元活性を評価した。結果を表 3 に併せて示す。

[0092] [表 3]

表 3

	触媒	導電性担体	加熱温度 [°C]	最大電流値 [mA/mg-Pt]
実施例 10	HBP1-Pt	CB	300	1,200
実施例 11	HBP4-Pt	CB	300	700
実施例 12	HBP6-Pt	CB	300	600
比較例 8	PtB	なし	非加熱	30
比較例 9	PtC		非加熱	60

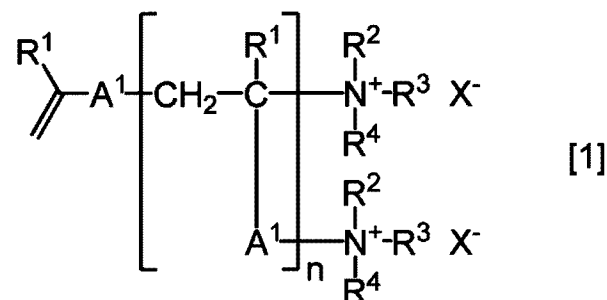
[0093] 表 3 に示したように、本願発明の白金微粒子会合体（実施例 10～12）は、従来使用されている PtB（比較例 8）や PtC（比較例 9）に比べおよそ 10～40 倍と、極めて高い酸素還元活性を与えることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 平均粒子径が1～10nmの複数個の金属微粒子が会合し一の集合体を形成してなる、金属微粒子会合体。
- [請求項2] 10～5億個の金属微粒子が会合して房状の集合体を形成してなる、請求項1に記載の金属微粒子会合体。
- [請求項3] 前記会合体は、長径5～1,000nmの粒子サイズを有する房状集合体からなる、請求項2に記載の金属微粒子会合体。
- [請求項4] 前記金属微粒子が、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、スズ(Sn)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)及び金(Au)からなる群より選択される少なくとも一種の微粒子である、請求項1乃至請求項3の何れか一項に記載の金属微粒子会合体。
- [請求項5] 前記金属微粒子が、ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)及び白金(Pt)からなる群より選択される少なくとも一種の微粒子である、請求項4に記載の金属微粒子会合体。
- [請求項6] 請求項1乃至請求項5の何れか一項に記載の金属微粒子会合体と、導電性担体とを含む、会合体混合物。
- [請求項7] さらに溶媒を含む、請求項6に記載の会合体混合物。
- [請求項8] 請求項1乃至請求項5の何れか一項に記載の金属微粒子会合体からなる、会合体触媒。
- [請求項9] 前記金属微粒子会合体が導電性担体に担持されている、請求項8に記載の会合体触媒。
- [請求項10] 前記導電性担体がカーボン担体である、請求項9に記載の会合体触媒。
- [請求項11] 請求項8乃至請求項10の何れか一項に記載の会合体触媒からなる燃料電池電極触媒。
- [請求項12] 請求項11に記載の燃料電池電極触媒を具備した燃料電池。

- [請求項13] 金属微粒子、及びハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤を含む、会合体形成のための予備混合物。
- [請求項14] さらに導電性担体を含む、請求項13に記載の予備混合物。
- [請求項15] さらに溶媒を含む、請求項13又は請求項14に記載の予備混合物。
- [請求項16] 前記金属微粒子が、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、スズ（Sn）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、白金（Pt）及び金（Au）からなる群より選択される少なくとも一種の微粒子である、請求項13乃至請求項15の何れか一項に記載の予備混合物。
- [請求項17] 前記金属微粒子が、ニッケル（Ni）、パラジウム（Pd）及び白金（Pt）からなる群より選択される少なくとも一種の微粒子である、請求項16に記載の予備混合物。
- [請求項18] 前記金属微粒子分散剤が、その分子末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤である、請求項13乃至請求項17の何れか一項に記載の予備混合物。
- [請求項19] 前記金属微粒子分散剤が、式〔1〕で表されるハイパーブランチポリマーからなる金属微粒子分散剤である、請求項18に記載の予備混合物。

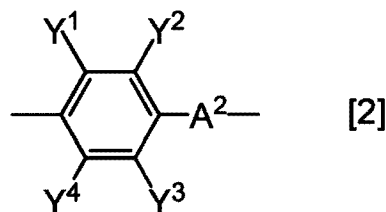
[化1]



（式中、 R^1 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～20の

直鎖状、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基、炭素原子数 7 ～ 20 のアリールアルキル基、又は $-(CH_2CH_2O)_m R^5$ (式中、 R^5 は、水素原子又はメチル基を表し、 m は、2 ～ 100 の整数を表す。) を表す (該アルキル基及びアリールアルキル基は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アンモニウム基、カルボキシル基又はシアノ基で置換されていてもよい。) か、 $R^2 \sim R^4$ は、互いに直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基で結合し、それらと結合する窒素原子と共に環を形成してもよく、 X^- は、陰イオンを表し、 n は繰り返し単位構造の数であって、2 ～ 100, 000 の整数を表し、 A^1 は、式 [2] で表される構造を表す。)

[化2]



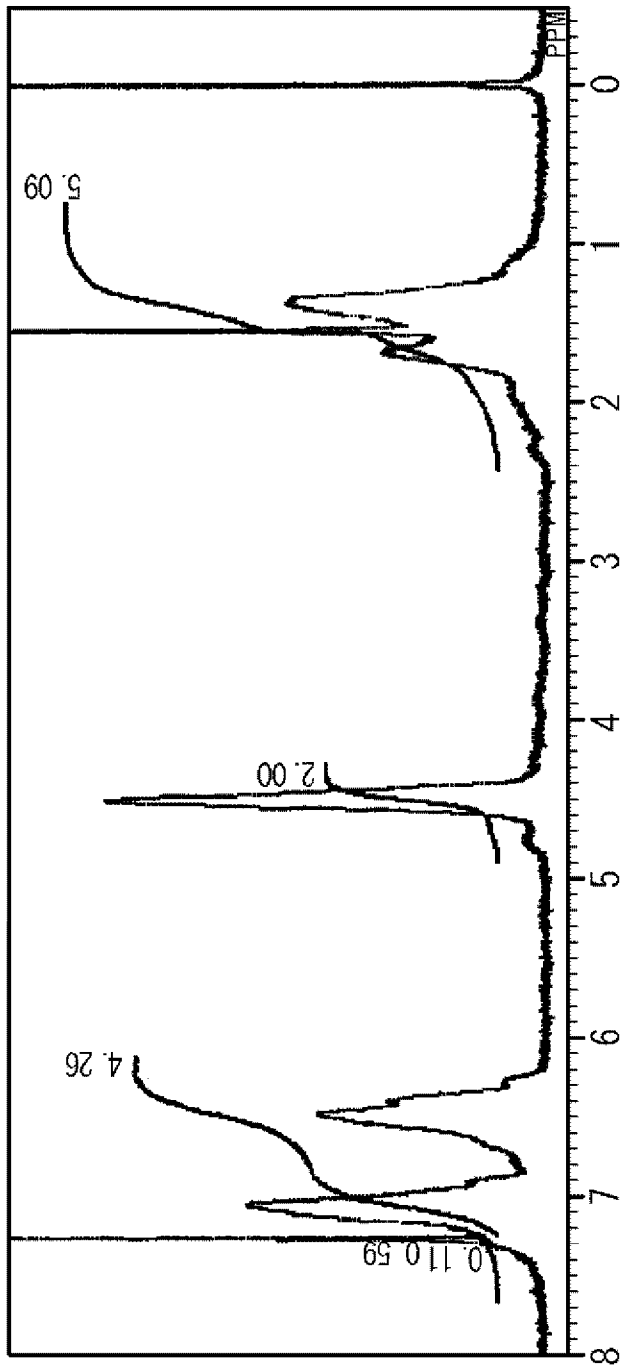
(式中、 A^2 はエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数 1 ～ 30 の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表し、 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基又はシアノ基を表す。)

[請求項20] 前記導電性担体がカーボン担体である、請求項 14 乃至請求項 19 の何れか一項に記載の予備混合物。

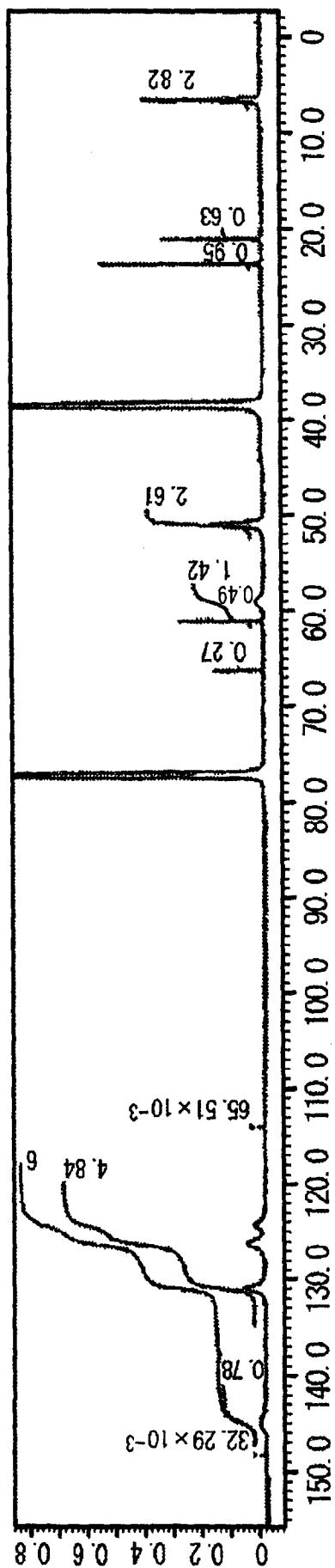
[請求項21] 請求項 13 乃至請求項 20 の何れか一項に記載の予備混合物を、200℃以上で加熱処理して得られる、金属微粒子会合体又は会合体混合物。

[請求項22] 請求項 13 乃至請求項 20 の何れか一項に記載の予備混合物を、200℃以上で加熱処理することを特徴とする、金属微粒子会合体又は会合体混合物の製造方法。

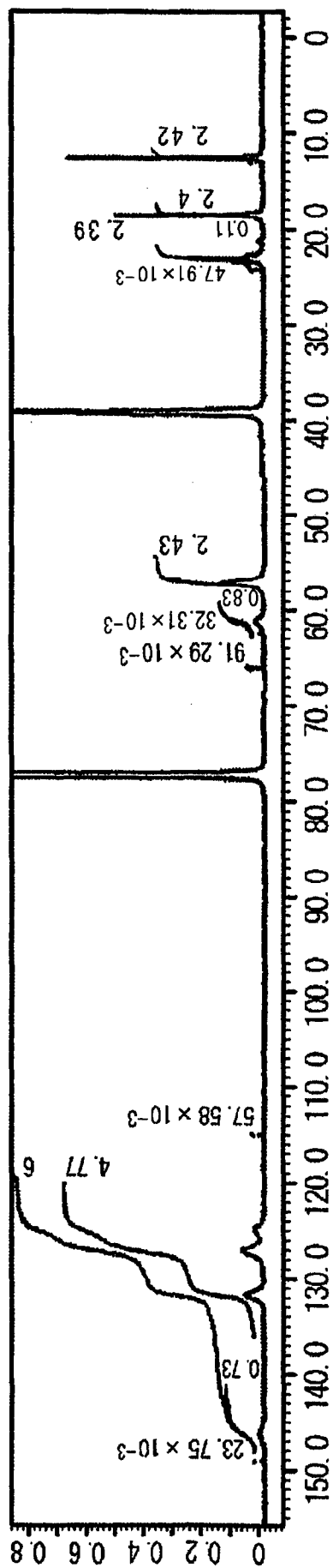
[図1]



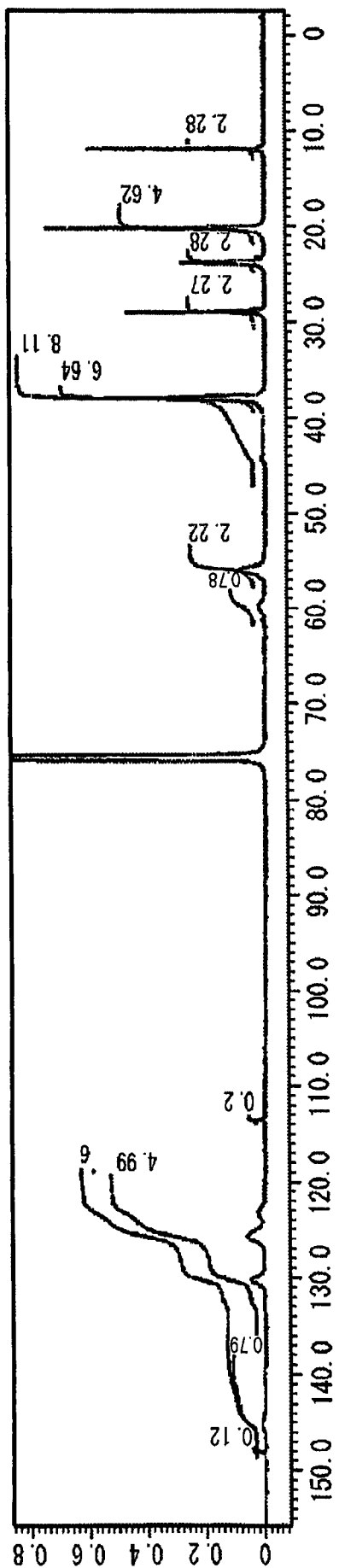
[図2]



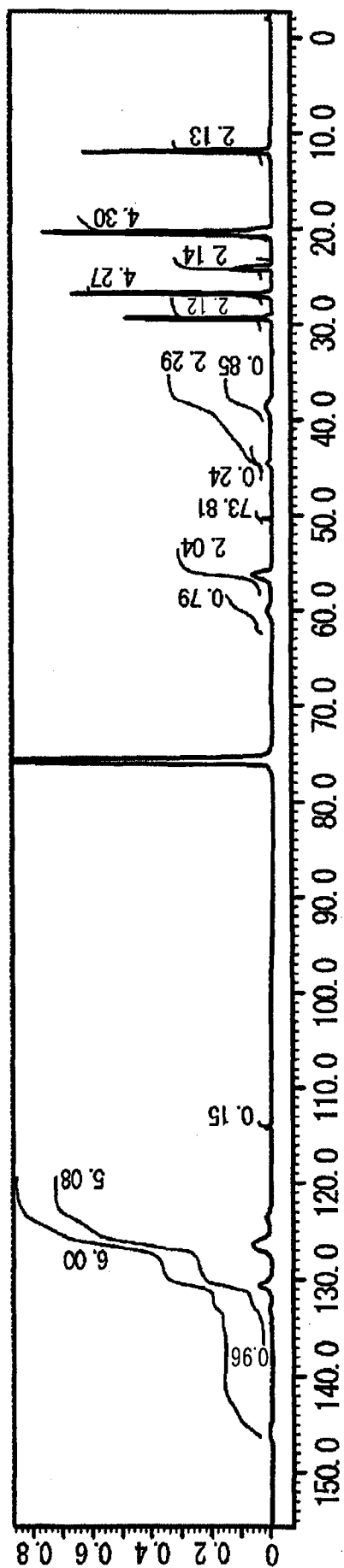
[図3]



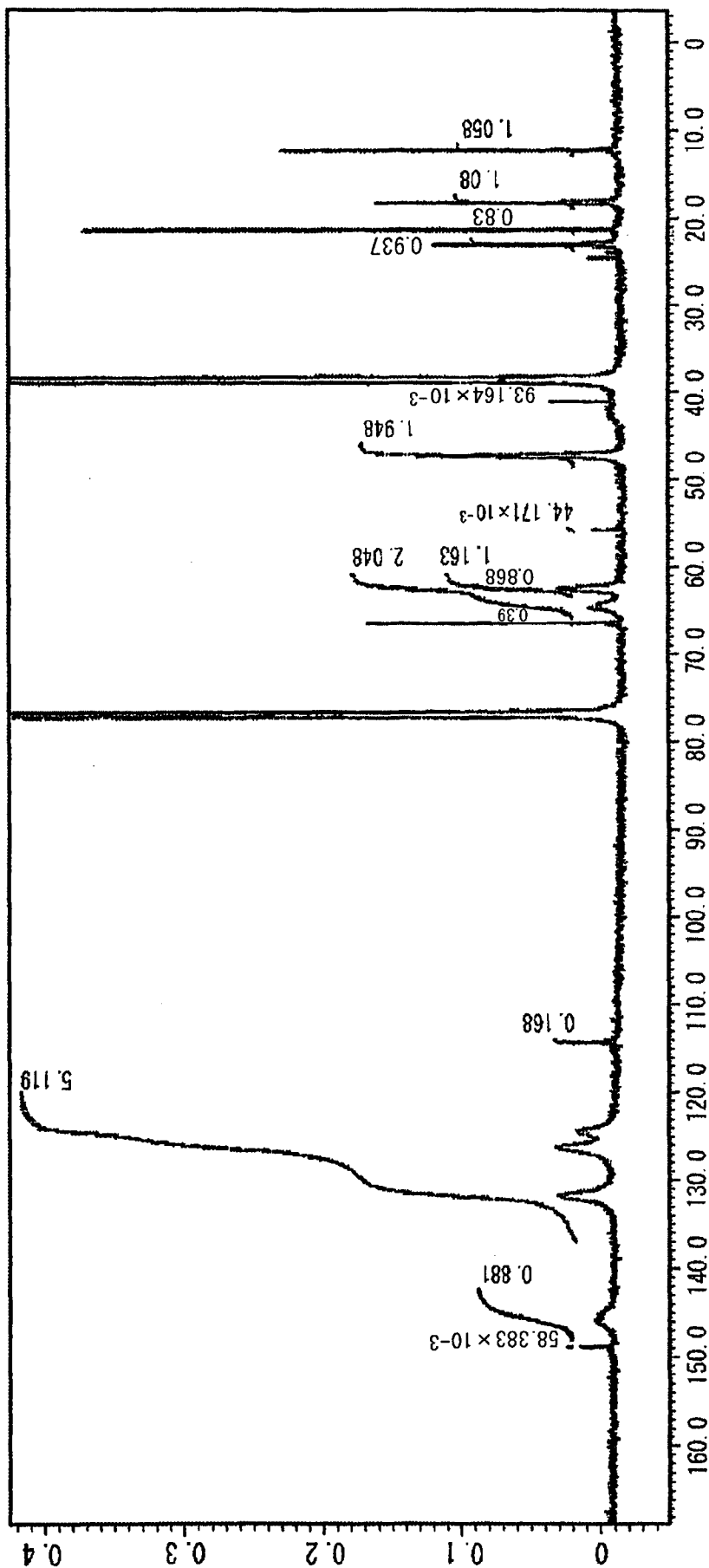
[図4]



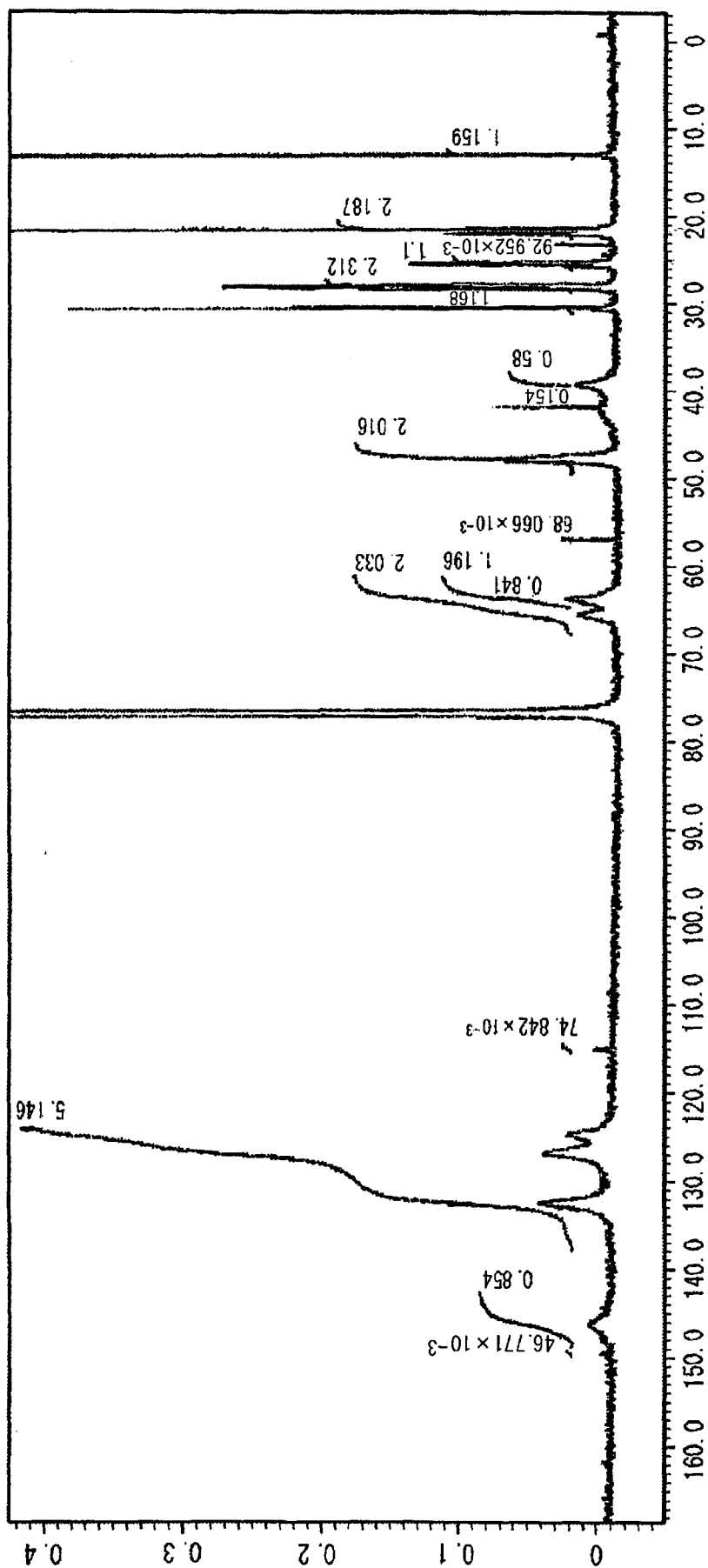
[図5]



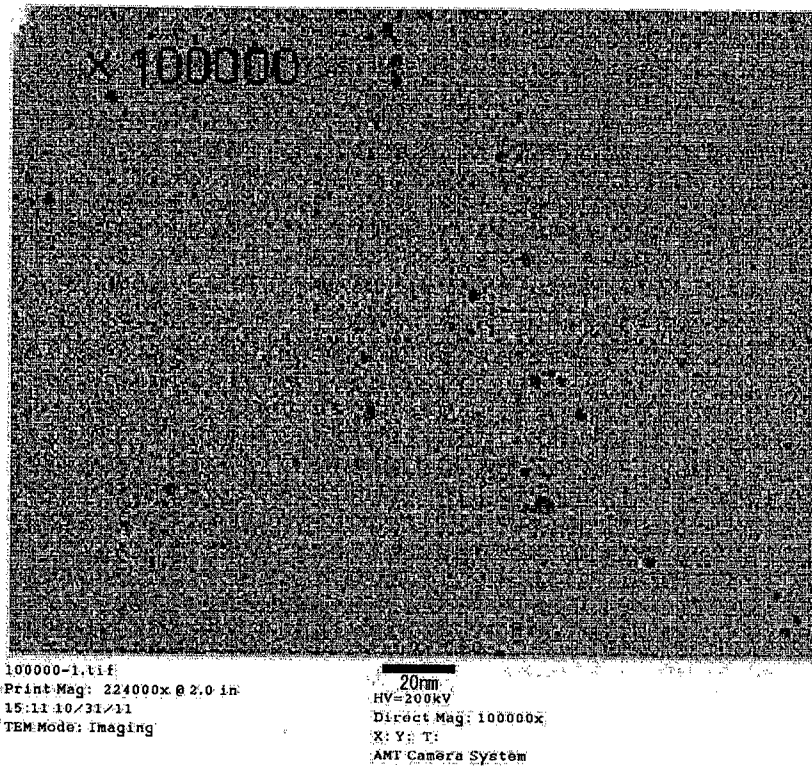
[図6]



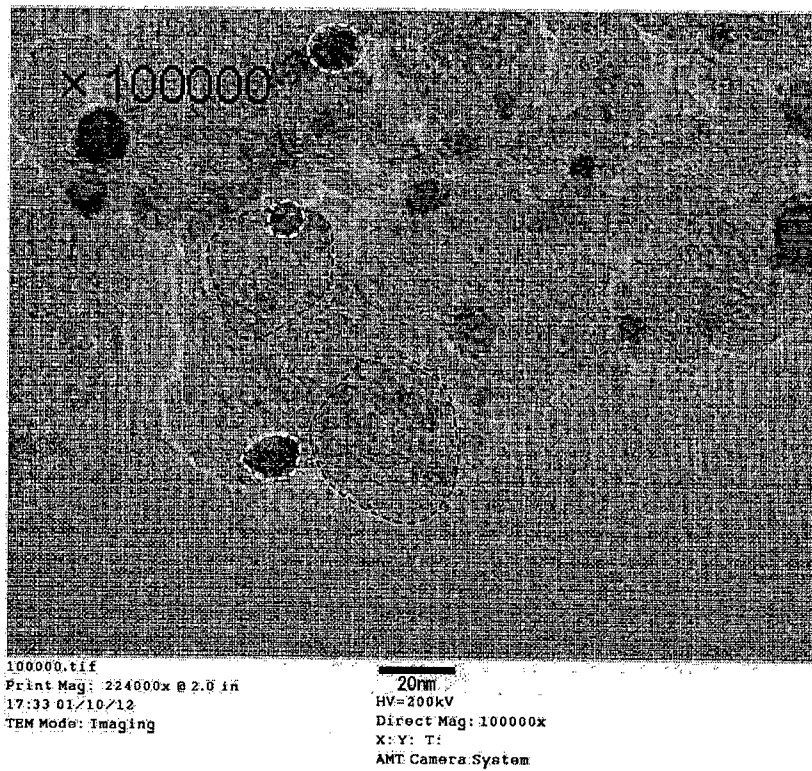
[図7]



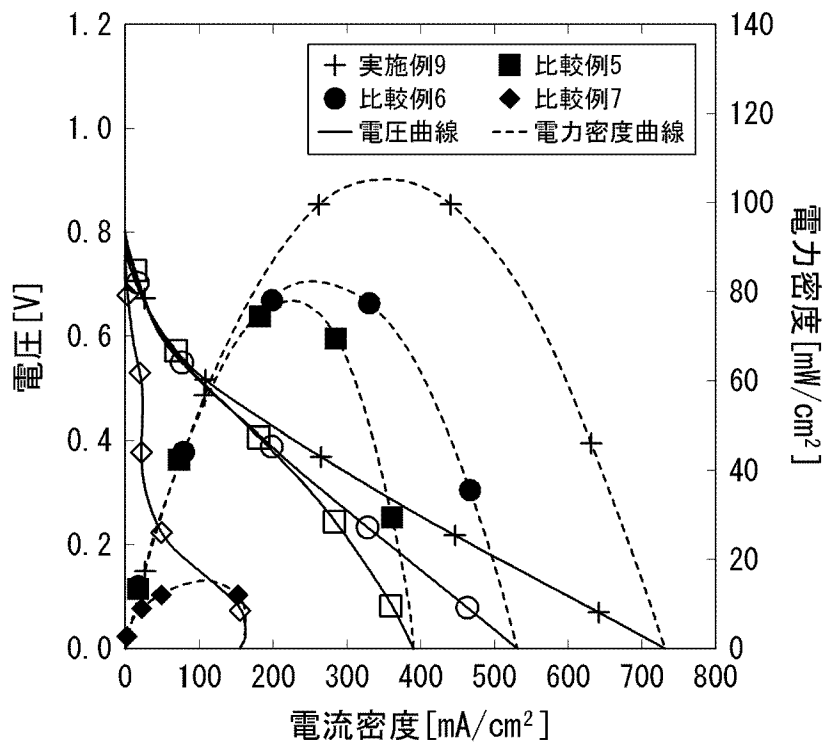
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/00(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n, H01M8/12(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)

B22F1/00, B01J23/42, B01J23/44, H01M4/86, H01M4/90, H01M8/10, H01M8/12

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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 A	JP 2003-208900 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 25 July 2003 (25.07.2003), claims; paragraphs [0031] to [0032], [0082] (Family: none)	1-18, 20-22 19
X	WO 2010/021386 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), paragraphs [0010], [0024], [0028], [0035] & EP 2332640 A1 & CN 102131573 A & KR 10-2011-0073462 A & TW 201016723 A	1-5, 8, 11-13, 15-19
X	JP 2008-81750 A (Kinki University), 10 April 2008 (10.04.2008), claims; paragraphs [0024] to [0027], [0033]; fig. 1 (Family: none)	1-5, 8, 11-13, 16-18



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

13 March, 2013 (13.03.13)

Date of mailing of the international search report

26 March, 2013 (26.03.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053515

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-335804 A (Nobuo KIMIZUKA) , 04 December 2001 (04.12.2001) , claims; paragraph [0008] (Family: none)	1-4
P,X	JP 2012-196666 A (Kyushu University) , 18 October 2012 (18.10.2012) , claims; paragraph [0026] (Family: none)	1-5,13,16-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n, H01M8/12(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（I P C））

Int.Cl. B22F1/00, B01J23/42, B01J23/44, H01M4/86, H01M4/90, H01M8/10, H01M8/12

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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 A	JP 2003-208900 A（富士写真フイルム株式会社）2003.07.25, 特許請求の範囲, 【0031】 - 【0032】, 【0082】（ファミリーなし）	1-18, 20-22 19
X	WO 2010/021386 A1（日産化学工業株式会社）2010.02.25, [0010], [0024], [0028], [0035] & EP 2332640 A1 & CN 102131573 A & KR 10-2011-0073462 A & TW 201016723 A	1-5, 8, 11-13, 15-19

☒ 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

1 3 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

田中 永一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

4 K

9 5 3 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	JP 2008-81750 A (学校法人近畿大学) 2008. 04. 10, 特許請求の範囲, 【0024】 - 【0027】 , 【0033】 , 図 1 (ファミリーなし)	1-5, 8, 11-13, 16-18
X	JP 2001-335804 A (君塚 信夫) 2001. 12. 04, 特許請求の範囲, 【0008】 (ファミリーなし)	1-4
P, X	JP 2012-196666 A (国立大学法人九州大学) 2012. 10. 18, 特許請求の範囲, 【0026】 (ファミリーなし)	1-5, 13, 16-19