

(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
2015 年 10 月 22 日(22.10.2015)



(10) 国際公開番号

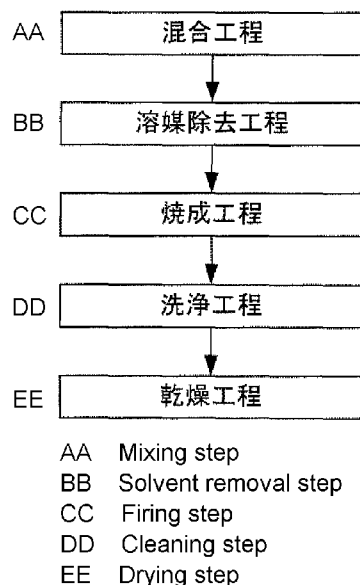
WO 2015/159582 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/054480
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 18 日(18.02.2015)
- (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 2014-084789 2014 年 4 月 16 日(16.04.2014) JP
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 新井 竜哉 (ARAI, Tatsuya); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外 (KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 番 10 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CATALYST FOR FUEL CELLS

(54) 発明の名称: 燃料電池用触媒の製造方法

【図1】



(57) Abstract: Provided is a method for producing a catalyst for fuel cells, which is capable of improving the power generation performance of a membrane electrode assembly. A method for producing a catalyst for fuel cells, which is characterized by comprising: a mixing step wherein a platinum-containing solution, a titanium-containing solution and a conductive carrier are mixed in a solvent, thereby forming a catalyst precursor, in which a platinum ion compound and a titanium ion compound are supported by the conductive carrier; a solvent removal step wherein the catalyst precursor is obtained by removing the solvent from the thus-obtained mixture after the mixing step; a firing step wherein a fired body, in which a composite body containing platinum and titanium oxide is supported by the conductive carrier, is obtained by firing the catalyst precursor in a hydrogen gas atmosphere at a temperature of 500-900°C after the solvent removal step; and a cleaning step wherein a catalyst, in which a composite body containing platinum and titanium oxide is supported by the conductive carrier, is obtained by cleaning the fired body with hydrofluoric acid after the firing step.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/159582 A1



膜電極接合体の発電性能を向上させることができる燃料電池用触媒の製造方法を提供する。白金含有溶液と、チタン含有溶液と、導電性担体とを溶媒中で混合し、白金イオン化合物及びチタンイオン化合物が導電性担体に担持してなる触媒前駆体を形成させる、混合工程と、混合工程後、得られた混合物から溶媒を除去することによって、触媒前駆体を得る、溶媒除去工程と、溶媒除去工程後、触媒前駆体を水素ガス雰囲気下、500～900℃の温度で焼成することによって、白金及びチタン酸化物を含む複合体を導電性担体に担持してなる焼成体を得る、焼成工程と、焼成工程後、焼成体をフッ酸で洗浄することによって、白金及びチタン酸化物を含む複合体を導電性担体に担持してなる触媒を得る、洗浄工程と、を有することを特徴とする燃料電池用触媒の製造方法。

明 細 書

発明の名称：燃料電池用触媒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池用触媒の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池は、燃料と酸化剤を電氣的に接続された2つの電極に供給し、電気化学的に燃料の酸化を起こさせることで、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する。そのため、燃料電池はカルノーサイクルの制約を受けないので、高いエネルギー変換効率を示す。燃料電池は、通常、電解質膜を一对の電極で挟持した膜電極接合体(MEA)を基本構造とする単セルを複数積層して構成されている。

[0003] 従来、燃料電池の燃料極(アノード電極)及び酸化剤極(カソード電極)の電極触媒として、白金及び白金合金材料が採用されてきた。しかし、現在の最新技術の電極触媒に必要な量の白金は、燃料電池の大量生産を商業的に実現可能にするには依然として高価である。したがって、白金をより安価な金属と組み合わせることにより、燃料電池の燃料極及び酸化剤極に含まれる白金の量を低減させる研究がなされてきた。

近年、燃料電池の電極触媒として、白金-金属酸化物複合粒子を導電性担体に担持してなる燃料電池用触媒が注目を集めている。例えば、特許文献1には、プロトン透過する固体高分子電解質膜と、電極触媒を含む触媒層を有する燃料極および空気極とからなる膜電極接合体を有する固体高分子型燃料電池の空気極に用いる電極触媒であって、白金または白金を含む貴金属合金と、貴金属以外の金属酸化物からなる複合粒子からなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極触媒が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-134613号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の白金－金属酸化物複合粒子を導電性担体に担持してなる燃料電池用触媒は、触媒粉の状態での回転ディスク電極（RDE）による電気化学測定で得られる白金の単位質量当たりの触媒活性（以下、白金質量活性ということがある）に相当する発電性能が、膜電極接合体では得られないという問題がある。

白金－金属酸化物複合粒子は、凝集し易く、導電性担体に均一担持し難いため、膜電極接合体製造時にアイオノマを白金－金属酸化物複合粒子凝集体内部まで被覆できないことや、白金－金属酸化物複合粒子表面の金属酸化物や導電性担体上に単独で存在する金属酸化物粒子は、超親水性のため、アイオノマや水を吸着すると脱離し難く、酸素、水、プロトンの移動を阻害すること等が原因であると考えられる。

これは、膜電極接合体特有の現象であり、RDEによる電気化学測定では電解液がプロトン伝導と酸素拡散を担うため起こらない。

本発明は上記実情を鑑みて成し遂げられたものであり、本発明の目的は、膜電極接合体の発電性能を向上させることができる燃料電池用触媒の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の燃料電池用触媒の製造方法は、白金及びチタン酸化物を含む複合体を導電性担体に担持してなる燃料電池用触媒の製造方法であって、

白金含有溶液と、チタン含有溶液と、導電性担体とを溶媒中で混合し、白金イオン化合物及びチタンイオン化合物が前記導電性担体に担持してなる触媒前駆体を形成させる、混合工程と、

前記混合工程後、得られた混合物から前記溶媒を除去することによって、前記触媒前駆体を得る、溶媒除去工程と、

前記溶媒除去工程後、前記触媒前駆体を水素ガス雰囲気下、500～900℃の温度で焼成することによって、前記白金及び前記チタン酸化物を含む

複合体を前記導電性担体に担持してなる焼成体を得る、焼成工程と、

前記焼成工程後、前記焼成体をフッ酸で洗浄することによって、前記白金及び前記チタン酸化物を含む複合体を前記導電性担体に担持してなる触媒を得る、洗浄工程と、を有することを特徴とする。

[0007] 本発明の燃料電池用触媒の製造方法の前記混合工程において、前記溶媒としてテトラヒドロフラン（脱水）を用い、前記白金含有溶液としてトリス（ジベンジリデンアセトン）ジプラチナを含む溶液を用い、前記チタン含有溶液としてテトラクロロビス（テトラヒドロフラン）チタン（IV）を含む溶液を用い、還元性ガス又は不活性ガス雰囲気下、前記触媒前駆体を形成させることが好ましい。

本発明の燃料電池用触媒の製造方法において、前記溶媒として水とイソプロピルアルコールとの混合溶媒を用い、前記白金含有溶液として $K_2Pt(OH)_6$ を含む溶液を用い、前記チタン含有溶液として $Ti(O-i-C_3H_7)_2(C_6H_{14}O_3N)_2$ を含む溶液を用いることが好ましい。

本発明の燃料電池用触媒の製造方法において、前記導電性担体は、炭素材料及び金属材料の少なくとも一方の材料を含むことが好ましい。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、膜電極接合体の発電性能を向上させることができる燃料電池用触媒の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の燃料電池用触媒の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図2]実施例4で得られた焼結体のXRD測定結果を示す図である。

[図3]実施例3で得られた燃料電池用触媒のXPS測定結果を示す図である。

[図4A]実施例1における燃料電池用触媒のTEM写真である。

[図4B]実施例1における燃料電池用触媒に含まれるチタンのみを写すTEM写真である。

[図4C]実施例1における燃料電池用触媒に含まれる白金のみを写すTEM写

真である。

[図4D]実施例1における燃料電池用触媒に含まれる白金、チタン、及び、導電性担体を写すTEM写真である。

[図5A]実施例3における燃料電池用触媒のTEM写真である。

[図5B]実施例3における燃料電池用触媒に含まれるチタンのみを写すTEM写真である。

[図5C]実施例3における燃料電池用触媒に含まれる白金のみを写すTEM写真である。

[図5D]実施例3における燃料電池用触媒に含まれる白金、チタン、及び、導電性担体を写すTEM写真である。

[図6A]実施例1における燃料電池用触媒のTEM写真である。

[図6B]図6Aに示す燃料電池用触媒を、図6Aにおける矢印方向に沿って観測した、洗浄工程前の燃料電池用触媒のPt/Ti酸化物濃度比を示す図である。

[図6C]図6Aに示す燃料電池用触媒を、図6Aにおける矢印方向に沿って観測した、洗浄工程後の燃料電池用触媒のPt/Ti酸化物濃度比を示す図である。

[図7A]実施例3における燃料電池用触媒のTEM写真である。

[図7B]図7Aに示す燃料電池用触媒を、図7Aにおける矢印方向に沿って観測した、洗浄工程前の燃料電池用触媒のPt/Ti酸化物濃度比を示す図である。

[図7C]図7Aに示す燃料電池用触媒を、図7Aにおける矢印方向に沿って観測した、洗浄工程後の燃料電池用触媒のPt/Ti酸化物濃度比を示す図である。

[図8]実施例1～3、比較例3における電流密度－電圧曲線を示す図である。

[図9]実施例1～3及び比較例1～2の燃料電池用触媒のRDE時とMEA時の性能差を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の燃料電池用触媒の製造方法は、白金及びチタン酸化物を含む複合体を導電性担体に担持してなる燃料電池用触媒の製造方法であって、

白金含有溶液と、チタン含有溶液と、導電性担体とを溶媒中で混合し、白金イオン化合物及びチタニオン化合物が前記導電性担体に担持してなる触媒前駆体を形成させる、混合工程と、

前記混合工程後、得られた混合物から前記溶媒を除去することによって、前記触媒前駆体を得る、溶媒除去工程と、

前記溶媒除去工程後、前記触媒前駆体を水素ガス雰囲気下、500～900℃の温度で焼成することによって、前記白金及び前記チタン酸化物を含む複合体を前記導電性担体に担持してなる焼成体を得る、焼成工程と、

前記焼成工程後、前記焼成体をフッ酸で洗浄することによって、前記白金及び前記チタン酸化物を含む複合体を前記導電性担体に担持してなる触媒を得る、洗浄工程と、を有することを特徴とする。

[0011] 本発明により、MEAの状態でも、触媒粉の状態で測定された白金質量活性に相当する発電性能を発揮できる燃料電池用触媒を得ることができるのは、白金－金属酸化物複合粒子を直接導電性担体に担持させるのではなく、まず、白金含有溶液と、チタン含有溶液と、導電性担体とを溶媒中で混合し、白金イオン化合物及びチタニオン化合物の状態で均一に導電性担体上に担持させ、その後、焼成することにより白金イオン化合物とチタニオン化合物とを白金－チタン酸化物複合粒子にすることで、導電性担体上に白金－チタン酸化物複合粒子を凝集させることなく均一に分散した状態で存在させることができるためと推察される。

また、焼成後の焼結体をフッ酸で洗浄することにより、複合体表面のチタン酸化物層及び導電性担体上に単独で存在するチタン酸化物粒子を選択的に除去することができ、かつ、複合体表面の白金被覆率を向上させることができるためと推察される。

[0012] 図1は、本発明の燃料電池用触媒の製造方法の一例を示すフローチャートである。

図1に示す燃料電池用触媒の製造方法は、(1)混合工程、(2)溶媒除去工程、(3)焼成工程、(4)洗浄工程、(5)乾燥工程を有する。

本発明の燃料電池用触媒の製造方法は、(1)混合工程、(2)溶媒除去工程、(3)焼成工程、及び、(4)洗浄工程を有し、必要に応じ、洗浄工程の後に(5)乾燥工程等を有する。

以下、各工程について、順に説明する。

[0013] (1) 混合工程

混合工程は、白金含有溶液と、チタン含有溶液と、導電性担体とを溶媒中で混合し、白金イオン化合物及びチタニオン化合物が前記導電性担体に担持してなる触媒前駆体を形成させる工程である。

[0014] 触媒前駆体は、導電性担体上に、白金イオン化合物及びチタニオン化合物が担持されているものであれば特に限定されない。

導電性担体に担持される白金イオン化合物及びチタニオン化合物は、イオンの状態であっても、化合物の状態であってもよい。

[0015] 白金含有溶液は、白金化合物を含有するものであれば特に限定されないが、白金イオンの一部又は全部が液中に解離して存在している溶液であることが好ましく、白金イオンの全部が液中に解離して存在している均一溶液であることが特に好ましい。

白金含有溶液に用いられる白金化合物は、白金塩、白金錯体等が挙げられ、具体的には、 $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ 「トリス(ジベンジリデンアセトン)ジプラチナ」、 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 、 K_2PtCl_4 、 K_2PtCl_6 等が挙げられる。

白金含有溶液中における白金濃度は特に限定されない。

白金含有溶液に用いることができる溶媒は、後述する混合に用いる溶媒と同様とすることができる。

[0016] チタン含有溶液は、チタン化合物を含有するものであれば特に限定されないが、チタニオンの一部又は全部が液中に解離して存在している溶液であることが好ましく、チタニオンの全部が液中に解離して存在している均一

溶液であることが特に好ましい。

チタン含有溶液に用いられるチタン化合物としては、チタン塩、チタン錯体等が挙げられ、具体的には、 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 「テトラクロロビス（テトラヒドロフラン）チタン（IV）」、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N})_2$ 等が挙げられる。

チタン含有溶液中におけるチタン濃度は特に限定されない。

チタン含有溶液に用いることができる溶媒は、後述する混合に用いる溶媒と同様とすることができる。

[0017] 導電性担体としては、特に限定されず、例えば、ケッチェンブラック（商品名：ケッチェン・ブラック・インターナショナル社製）、バルカン（商品名：Cabot社製）、ノーリット（商品名：Norit社製）、ブラックパール（商品名：Cabot社製）、アセチレンブラック（商品名：Chevron社製）等の炭素粒子、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノウォール、カーボンナノファイバー等の炭素繊維等の導電性炭素材料、金属粒子や金属繊維等の金属材料等が挙げられる。

導電性担体は、粉末状態で溶媒に添加することによって溶媒に浸漬、分散させてもよいし、予め、溶媒に分散させて導電性担体分散液を調製し、該導電性担体分散液に白金含有溶液及びチタン含有溶液を添加してもよい。

導電性担体分散液に用いることができる溶媒は、後述する混合に用いる溶媒と同様とすることができる。

[0018] 混合に用いる溶媒は、特に限定されないが、白金含有溶液とチタン含有溶液とを混合し、均一溶液にすることができるものであることが好ましく、例えば、水、トルエン、キシレン、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン等が挙げられ、水とイソプロピルアルコールとの混合溶媒が好ましい。また、テトラクロロビス（テトラヒドロフラン）チタン（IV）等の潮解性のある化合物を用いる場合は、均一溶液を調製する観点から、テトラヒドロフラン（脱水）等の脱水処理された溶媒が好ましい。

溶媒中における白金濃度及びチタン濃度は特に限定されないが、白金とチ

タンのモル比は、1 : 1 ~ 3 : 1であることが好ましい。

また、溶媒は、テトラクロロビス（テトラヒドロフラン）チタン（IV）等の潮解性のある化合物を用いる場合は、潮解を防止する観点から、予め、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス又は水素ガス等の還元性ガスでバブリングしておくことが好ましい。

混合時間は、特に限定されないが、30分以上行うことが好ましい。

混合方法は、特に限定されないが、超音波ホモジナイザー、マグネチックスターラー、攪拌羽つきモーター等を用いて、分散及び攪拌することが好ましい。

混合工程は、テトラクロロビス（テトラヒドロフラン）チタン（IV）等の潮解性のある化合物を用いる場合は、潮解を防止する観点から、窒素雰囲気等の不活性ガス雰囲気下又は水素雰囲気等の還元性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0019] （2）溶媒除去工程

溶媒除去工程は、前記混合工程後、得られた混合物から前記溶媒を除去することによって、前記触媒前駆体を得る工程である。

溶媒を除去する方法は、特に限定されず、エバポレーターによる蒸留、真空ポンプによる減圧乾燥等が挙げられる。

溶媒除去工程は、溶媒除去後、必要に応じ、触媒前駆体を粉砕、混合する。粉砕及び混合方法は、後述する乾燥工程と同様である。

[0020] （3）焼成工程

焼成工程は、前記溶媒除去工程後、前記触媒前駆体を水素ガス雰囲気下、500～900℃の温度で焼成することによって、前記白金及び前記チタン酸化物を含む複合体を前記導電性担体に担持してなる焼成体を得る工程である。

[0021] 複合体は、白金及びチタン酸化物を含むものであれば、特に限定されないが、白金とチタン酸化物との複合酸化物であることが好ましく、また、一度白金とチタンが合金化された後にチタンが酸化されたものであることが好ま

しい。

チタン酸化物は、特に限定されず、 TiO_{2-x} ($x = 1.99 \sim 0.01$) 等が挙げられる。

焼成方法は、特に限定されず、抵抗加熱（直接抵抗、間接抵抗）、誘導加熱、アーク加熱、ヒートガン、ホットプレート、プラズマ照射等が挙げられる。

焼成温度は、 $500 \sim 900^{\circ}C$ であれば、特に限定されないが $600^{\circ}C$ であることが好ましい。焼成温度が $900^{\circ}C$ を超えると、シンタリングを起こし、粒径が大きくなりすぎて触媒活性が下がるおそれがある。焼成温度が $500^{\circ}C$ 以上であると、示差熱-熱重量同時測定（TG-DTA）の結果から白金とチタンの合金化が進行することが示唆されている。

焼成速度は、特に限定されないが、均熱性と再現性の確保の観点から、 $5 \sim 30^{\circ}C/分$ が好ましい。

焼成時間は、白金及びチタン酸化物を含む複合体が得られる時間であれば特に限定されず、例えば1～5時間とすることができる。

水素ガスの濃度は特に限定されないが、100%水素であることが好ましい。

水素ガスの供給流量は、特に限定されないが、 $800 \sim 3000 mL/分$ であることが好ましい。

[0022] 焼成工程は、焼成後、必要に応じ、触媒前駆体の冷却を行い、冷却後、酸素含有ガス雰囲気下で酸化させる。

冷却方法としては、例えば、放冷、炉内冷却、電気冷却等が挙げられる。

冷却速度は、特に限定されず、例えば、 $1^{\circ}C/分 \sim$ 急冷とすることが好ましい。

酸素含有ガスとしては、特に限定されないが、チタンを徐々に酸化させる観点から、5%酸素/95%窒素の混合ガスであることが好ましい。

酸化させる時間は特に限定されないが、5%酸素/95%窒素の混合ガスを用いる場合は3～6時間であることが好ましい。

[0023] (4) 洗浄工程

洗浄工程は、前記焼成工程後、前記焼成体をフッ酸で洗浄することによって、前記白金及び前記チタン酸化物を含む複合体を前記導電性担体に担持してなる触媒を得る工程である。

フッ酸で焼成体を洗浄することにより、白金、導電性担体をほとんど溶解せずに、白金－チタン酸化物複合粒子の表面及び導電性担体上に存在するチタン酸化物を溶解することができ、MEA性能低下の原因であるチタン酸化物を除去することができる。

また、白金－チタン酸化物複合粒子の表面からチタン酸化物を選択的に溶解することで白金－チタン酸化物複合粒子表面を白金で均一に被覆することができ、触媒活性を高めることができる。

[0024] 焼成体はフッ酸中に分散させて洗浄することが好ましい。焼成体をフッ酸中に分散させる方法は特に限定されず、例えば、超音波ホモジナイザー、マグネチックスターラー、攪拌羽つきモーター等を用いて分散する方法等が挙げられる。

フッ酸の濃度は、チタン酸化物を溶解することができる濃度であれば特に限定されず、1～46質量%、特に20～46質量%であることが好ましい。

フッ酸の温度は、特に限定されないが、15～25℃であることが好ましい。

焼成体をフッ酸で洗浄する時間は、特に限定されないが、1～6時間であることが好ましい。

[0025] (5) 乾燥工程

乾燥工程は、洗浄工程後、得られた燃料電池用触媒を乾燥させる工程である。

燃料電池用触媒の乾燥は、溶媒等を除去できる方法であれば特に限定されず、例えば、減圧乾燥させる方法、不活性ガス雰囲気下、50～100℃の温度を6～12時間保持させる方法等が挙げられる。

燃料電池用触媒は必要に応じて粉碎してもよい。粉碎方法は、固形物を粉碎できる方法であれば特に限定されない。当該粉碎の例としては、不活性ガス雰囲気下、或いは大気下における乳鉢等を用いた粉碎や、ボールミル、ターボミル等のメカニカルミリングが挙げられる。

実施例

[0026] (実施例 1)

[Pt₂(dba)₃の合成]

容積 1 L の 4 口フラスコに酢酸ナトリウム 20.00 g とジベンジリデンアセトン (dba) 16.86 g とエタノール 430 mL を投入した。

オイルバスの温度を 50℃ にセットし、アルゴンガスで 1 時間バブリングを行った。

一方、10.00 g の K₂PtCl₄ を 86 mL の超純水に溶解させ、アルゴンガスで 1 時間バブリングを行った。

1 L の 4 口フラスコ中のエタノール溶液に K₂PtCl₄ 水溶液を滴下した。

アルゴンガスをバブリングからフローに切り替え、オイルバスの温度を 100℃ に設定した。

12 時間加熱還流させ、熱源を切った。

反応溶液の温度が室温まで下がってから吸引濾過を行った。

回収した試料に超純水 150 mL を加え、室温で 15 分間攪拌した。その後吸引濾過で試料を回収した。この作業を 3 回繰り返した。

回収した試料を 48 時間減圧乾燥し、Pt₂(dba)₃ を得た。

[0027] [混合工程]

以下の作業は全てグローブボックス中で行った。

導電性担体として 130℃ で 12 時間減圧乾燥させたバルカン 2.10 g を、500 mL ビーカーに投入した。溶媒として、脱酸素・脱水 THF 210 mL をビーカーに投入した。スターラーチップで THF 溶液を攪拌しながら、1 分間ホモジナイズし、1 分間ホモジナイズを停止するというサイクル

を20分間繰り返した。その後、温度が上がったTHF溶液を冷却するために30分間攪拌し、導電性担体分散液を準備した。

チタン化合物として1.24gの $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ を、溶媒として50mLの脱酸素・脱水THFに溶解させ、孔径5 μm のフィルターに通し、チタン含有溶液を準備した。その後、チタン含有溶液を導電性担体分散液に滴下した。

白金化合物として2.02gの $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ を、200mLの脱酸素・脱水THFに溶解させ、孔径5 μm のフィルターに通し、白金含有溶液を準備した。その後、白金含有溶液を導電性担体分散液に滴下した。

そして、スターラーチップで混合溶液を攪拌しながら、5秒間ホモジナイズし、5秒間ホモジナイズを停止するというサイクルを20分間繰り返した。

温度が上がった混合溶液を冷却するために30分間攪拌し、白金イオン化合物及びチタンイオン化合物が導電性担体に担持してなる触媒前駆体を形成させた。

[0028] [溶媒除去工程]

突沸による試料の飛散を抑えるためにビーカーサイズを2Lに変更して、スターラーチップで混合溶液を攪拌しながら、グローブボックス内で減圧することでTHFを留去した。THFを留去した後、回収した試料をメノウ鉢で粉碎、混合し、触媒前駆体を得た。

[0029] [焼成工程]

管状炉内を真空ポンプにて減圧し、10分間保持した後アルゴンパージを行った。この操作を5回繰り返した。

グローブボックス中にて、触媒前駆体1.20gを、石英製のボートに投入した。

ボートの穴をパラフィルムで塞ぎ、さらにチャック付きの袋に封じた。

ボートをチャック付き袋内に入れたままグローブボックスから取り出した。アルゴンガス（流速1000mL／分）を流しながら、ボートを管状炉内

に設置した。

管状炉内を真空ポンプで減圧し、10分間保持後、アルゴンパージを行った。この操作を5回繰り返した。

100%水素を流速1000 mL/分で流しながら、焼成速度が10°C/minとなるように15分ごとに炉の設定温度を100°Cずつ上げ、管状炉内を室温から500°Cまで昇温させ、500°Cで2時間保持した。その後、熱源を切り、自然放熱させた。

炉の温度が室温まで下がった後、流通させるガスを5%酸素/95%窒素の混合ガスに切り替えて3時間保持し、焼成体を得た。

[0030] [洗浄工程]

焼成工程で得られた焼成体0.40gと46%フッ酸100 mLを、容積300 mLのプラスチックカップに投入し、室温で6時間、スターラーチップで攪拌した。攪拌後、反応溶液を吸引濾過し、試料を回収した。

回収した試料に超純水100 mLを加え、室温で20分間攪拌した。攪拌後、吸引濾過し、濾液が中性になるまで超純水による洗浄を繰り返した。

得られた触媒ケーキを12時間減圧乾燥させることにより、燃料電池用触媒Pt/TiO_{1.81}/Cを得た。

[0031] (実施例2)

導電性担体としてCA250を用い、焼成工程における焼成温度を600°Cにしたこと以外は、実施例1と同様にして燃料電池用触媒を製造した。

[0032] (実施例3)

焼成工程における焼成温度を900°Cにしたこと以外は、実施例1と同様にして燃料電池用触媒を製造した。

[0033] (実施例4)

焼成工程における焼成温度を700°Cにしたこと以外は、実施例1と同様にして燃料電池用触媒を製造した。

[0034] (比較例1)

洗浄工程を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にして燃料電池用触

媒を製造した。

[0035] (比較例 2)

焼成工程における焼成温度を 900℃にし、洗浄工程を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして燃料電池用触媒を製造した。

[0036] (比較例 3)

燃料電池用触媒として、白金担持カーボン (TEC10E50E) (以下、Pt/C と称する) を用いた。

[0037] [XRD 測定]

焼成による白金とチタンとの合金化を確認するため、700℃で焼成した実施例 4 における焼成工程後、洗浄工程前の焼成体について X 線回折 (XRD) 測定を実施した。結果を図 2 に示す。2θ = 25°、33°、52° 付近に Pt₃Ti のピークが確認できたことから、焼成して酸素を導入した後はわずかではあるが、白金とチタンとが合金化していることがわかった。

[0038] [XPS 測定]

焼成後のチタンの酸化を確認するため、900℃で焼成した実施例 3 における、得られた燃料電池用触媒について X 線光電子分光 (XPS) 測定を実施した。結果を図 3 に示す。金属チタン (Ti) のピークが確認できなかったことから、得られた燃料電池用触媒における反応に関与できる触媒表面から触媒中心に向かって 5 nm 程度までのチタンは、全て酸化されていることがわかった。また、白金及びチタン酸化物を含む複合体の組成は Pt-TiO_{1.81} であることがわかった。

[0039] [TEM-EDS 分析]

導電性担体上に存在する粒子の分布を確認するため、500℃で焼成した実施例 1 及び 900℃で焼成した実施例 3 における燃料電池用触媒について透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いてエネルギー分散型 X 線分析法 (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy; EDS) による分析を行った。実施例 1 の結果を図 4 A~D、実施例 3 の結果を図 5 A~D に示す。図 4 A 及び図 5 A は燃料電池用触媒の TEM 写真で

あり、図4 B及び図5 Bは燃料電池用触媒に含まれるチタンのみを写すTEM写真であり、図4 C及び図5 Cは燃料電池用触媒に含まれる白金のみを写すTEM写真であり、図4 D及び図5 Dは燃料電池用触媒に含まれる白金、チタン、及び、導電性担体を写すTEM写真である。

図4 A及び図5 Aに示すように、白金－チタン酸化物複合粒子が凝集せずに、導電性担体上に均一に分散して存在していることが確認できた。

図4 B～D及び図5 B～Dに示すように、導電性担体上に存在する白金及びチタンの位置はほぼ一致しており、単独の白金粒子及び単独のチタン酸化物粒子はほとんど存在していないことが確認できた。

したがって、図4 A～D及び図5 A～Dから、白金－チタン酸化物複合粒子のみが導電性担体上に均一に分散して存在していることが確認できた。

[0040] [TEM－EELS分析]

フッ酸による洗浄の効果を確認するため、500℃で焼成した実施例1及び900℃で焼成した実施例3における洗浄工程前後の燃料電池用触媒についてTEM写真（図6 A及び図7 A）の矢印方向に沿って、TEM－EELS（電子エネルギー損失分光法）分析を行った。実施例1の結果を図6 A～C、実施例3の結果を図7 A～Cに示す。

図6 A及び図7 Aは燃料電池用触媒のTEM写真である。

図6 B及び図7 Bは、図6 A及び図7 Aに示す燃料電池用触媒を、図6 A及び図7 Aにおける矢印方向に沿って観測した、洗浄工程前の燃料電池用触媒のPt/Ti酸化物濃度比を示す図である。図6 B及び図7 Bに示すように、洗浄工程前の燃料電池用触媒は、触媒表面（図6 B及び図7 Bにおいて矢印で示す箇所）でのチタン酸化物濃度が高いことから、触媒表面にチタン酸化物（ TiO_{2-x} ）が残留していることが確認できた。

図6 C及び図7 Cは、図6 A及び図7 Aに示す燃料電池用触媒を、図6 A及び図7 Aにおける矢印方向に沿って観測した、洗浄工程後の燃料電池用触媒のPt/Ti酸化物濃度比を示す図である。図6 C及び図7 Cに示すように、洗浄工程後の燃料電池用触媒は、図6 B及び図7 Bと比較して触媒表面

上のチタン酸化物が除去され、かつ、図6Cでは、触媒表面から触媒中心に向かって0.5nmの範囲（図6Cにおいて矢印で示す範囲）、図7Cでは、触媒表面から触媒中心に向かって0.25nmの範囲（図7Cにおいて矢印で示す範囲）においてチタン酸化物がほとんど存在せず、触媒表面が白金で被覆されていることが確認できた。

[0041] [質量活性評価]

実施例1～3、比較例1～3で得られた燃料電池用触媒をそれぞれ採取し、5%ナフィオン（登録商標）分散液（DuPont社製：DE521）、純水、及び2-プロパノールの混合溶液に添加し、ホモジナイザーで分散処理を施し触媒インクを作製した。当該触媒インクを回転ディスク電極（RDE）（北斗電工株式会社製）のグラッシーカーボン電極上に塗布して乾燥させた。

そして、それぞれの燃料電池用触媒について酸素還元反応（ORR）測定を行った。

ORR測定条件を下記に示す。

- ・電解液：0.1M 過塩素酸水溶液（事前に酸素飽和したもの）
- ・雰囲気：酸素雰囲気下
- ・掃引速度：10mV/秒
- ・電位掃引範囲：0.1～1.05V（vs. RHE）
- ・回転ディスク電極回転数：1600rpm

ORR測定により得られた酸素還元波からそれぞれの燃料電池用触媒における白金の単位質量当たりの触媒活性（MA）を測定した。

なお、燃料電池用触媒における白金の単位質量当たりの触媒活性は、ORR測定により得られた酸素還元波において、2サイクル目の0.9V（vs. RHE）の電流値を酸素還元電流（ $I_{0.9}$ ）、0.4V（vs. RHE）の電流値を拡散限界電流（ I_{lim} ）とし、次式（1）から活性化支配電流（ I_k ）を求め、グラッシーカーボン電極上に塗布した燃料電池用触媒に含まれる白金量（g）で I_k （A）を除して白金の単位質量当たりの触媒活性（A/

$i - P t$) を測定した。

[式 (1)]

$$i_k = (i_{lim} \times i_{o_2}) / (i_{lim} - i_{o_2})$$

上記式 (1) において各符号の意味は次の通りである。

i_k : 活性化支配電流 (A)

i_{lim} : 拡散限界電流 (A)

i_{o_2} : 酸素還元電流 (A)

白金の単位質量当たりの触媒活性 (MA) の測定結果を表 1 に示す。

表 1 に示すように、MA は実施例 1 が 343 A/g、実施例 2 が 720 A/g、実施例 3 が 350 A/g、比較例 1 が 261 A/g、比較例 2 が 295 A/g、比較例 3 が 200 A/g であることがわかった。500℃焼成後洗浄処理無しの比較例 1 よりも 500℃焼成後洗浄処理有りの実施例 1 の方が、MA が高いことがわかった。同様に 900℃焼成後洗浄処理無しの比較例 2 よりも 900℃焼成後洗浄処理有りの実施例 3 の方が、MA が高いことがわかった。したがって、フッ酸洗浄により MA を向上させることができることがわかった。

また、600℃焼成後洗浄処理有りの実施例 2 は、最も MA が高いことがわかった。

[0042] [電気化学表面積]

実施例 1～3、比較例 1～3 で得られた燃料電池用触媒についてサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を実施し、燃料電池用触媒の電気化学表面積 (ECSA) を算出した。

上記質量活性評価と同様の方法で触媒インクを作製し、当該触媒インクをグラッシーカーボン電極 (RDE) に塗布、乾燥し、CV 測定を実施した。

CV 測定条件を下記に示す。

- ・電解液：0.1 M 過塩素酸水溶液（事前に Ar ガスを 30 mL/分で 30 分以上バブリングし、Ar 飽和させたもの）

- ・雰囲気：Ar 雰囲気下

・ 掃引速度：50 mV / 秒

・ 電位掃引範囲：0.05 ~ 1.085 V (vs. RHE)

得られたサイクリックボルタモグラムから水素脱着ピークの電荷量 (C) を積算した。

また、グラッシーカーボン電極に塗布した触媒インクの濃度と塗布量から白金の質量 (g) を算出した。

水素脱着ピークの電荷量 (C) を白金の単位活性表面積当たりの電荷量 (C/m^2) と白金の質量 (g) で割った値から、白金の電気化学表面積 ($m^2/g - Pt$) を算出した。

[0043] [表面白金率]

算出した白金の電気化学表面積を幾何的白金表面積で除し、燃料電池用触媒の表面白金率を算出した。結果を表 1 に示す。

なお、幾何的白金表面積は、以下の方法により算出した。

まず、白金粒子を球と仮定して、その密度から粒径と単位質量当たりの表面積を算出し、粒径 x (nm) と単位質量当たりの表面積 y (m^2/g) との相関近似式 $y = 279.71 / x$ ($R^2 = 1$) を求めた。

そして、X線小角散乱法 (Small Angle X-ray Scattering; SAXS) により、白金及びチタン酸化物を含む複合体の平均粒径を測定し、白金及びチタン酸化物を含む複合体を白金粒子と仮定して、測定した平均粒径を上記相関近似式と照合することにより幾何的白金表面積を算出した。

表 1 に示すように、表面白金率は実施例 1 が 86.60%、実施例 2 が 77.00%、実施例 3 が 89.70%、比較例 1 が 74.20%、比較例 2 が 74.00%であることがわかった。500℃焼成後洗浄処理無しの比較例 1 よりも 500℃焼成後洗浄処理有りの実施例 1 の方が、表面白金率が高いことがわかった。同様に 900℃焼成後洗浄処理無しの比較例 2 よりも 900℃焼成後洗浄処理有りの実施例 3 の方が、表面白金率が高いことがわかった。したがって、フッ酸洗浄により表面白金率を向上させることができる

ことがわかった。

また、600℃焼成後洗浄処理有りの実施例2は、最も表面白金率が高いことがわかった。

[0044] [発電性能試験]

実施例1～3、比較例1～3で得られた燃料電池用触媒をそれぞれ採取し、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂（商品名：Nafion、DuPont社製）と、エタノール、水を攪拌混合し、触媒インクを調製した。

パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜の両面に上記触媒インクをスプレー塗布した。

該インクを乾燥させ、触媒層を形成し、膜触媒層接合体を得た。

得られた膜触媒層接合体を、ガス拡散層用カーボンペーパーで挟持し、熱圧着して、膜電極接合体を得た。さらに、膜電極接合体を、2枚のセパレータ（カーボン製）で挟持し、燃料電池を作製した。

得られた燃料電池を、下記条件にて発電させた。

- ・アノードガス：相対湿度（RH）100%（バブラ露点80℃）の水素ガス

- ・カソードガス：相対湿度（RH）100%（バブラ露点80℃）の純酸素

- ・セル温度（冷却水温度）：80℃

[0045] [発電性能評価]

発電により電流密度－電圧曲線を得た。実施例1～3、比較例1～3における電流密度0.1A/cm²の時の電圧を表1に示す。また、実施例1～3、比較例1における電流密度－電圧曲線の結果を図8に示す。図8に示す70mV/decadeの曲線は、微小電流域におけるTafel勾配である。なお、表1に示す記号は、図8に示す記号に対応する。

表1に示すように、電流密度0.1A/cm²の時の電圧は実施例1が0.817V、実施例2が0.835V、実施例3が0.812V、比較例1が0.688V、比較例2が0.761V、比較例3が0.795Vであるこ

とがわかった。

[0046] [MEA性能]

また、燃料電池の発電により得られた電流密度－電圧曲線における、 0.1 A/cm^2 の時の比較例3と比較した実施例1～3及び比較例1～2の電圧差の実測値を算出した。

結果を表1に示す。

表1に示すように、電流密度 0.1 A/cm^2 の時の電圧差の実測値は実施例1が 22 mV ($=0.817 \text{ V}-0.795 \text{ V}$)、実施例2が 40 mV ($=0.835 \text{ V}-0.795 \text{ V}$)、実施例3が 17 mV ($=0.812 \text{ V}-0.795 \text{ V}$)、比較例1が -107 mV ($=0.688 \text{ V}-0.795 \text{ V}$)、比較例2が -34 mV ($=0.761 \text{ V}-0.795 \text{ V}$)であることがわかった。

[0047] [RDE性能]

RDEで測定した質量活性から、電流密度 0.1 A/cm^2 の時の比較例3と比較した実施例1～3及び比較例1～2の電圧差の推定値を、RDEで測定した質量活性の比とTafel勾配 (-70 mV/decade) により算出した。結果を表1に示す。

表1に示すように、電流密度 0.1 A/cm^2 の時の電圧差の推定値は実施例1が 16 mV ($=\log(343/200) \times 70 \text{ mV}$)、実施例2が 39 mV ($=\log(720/200) \times 70 \text{ mV}$)、実施例3が 17 mV ($=\log(350/200) \times 70 \text{ mV}$)、比較例1が 8 mV ($=\log(261/200) \times 70 \text{ mV}$)、比較例2が 12 mV ($=\log(295/200) \times 70 \text{ mV}$)であることがわかった。

[0048] [RDE性能とMEA性能との比較]

RDEで測定した質量活性から算出した電圧差の推定値を触媒の粉末状態における電極性能 (RDE性能) とし、燃料電池の発電により得られた電流密度－電圧曲線から算出した実測値を膜電極接合体形成後の電極性能 (MEA性能) とし、推定値と実測値との差を算出し、RDE性能とMEA性能と

の比較を行った。結果を表 1 及び図 9 に示す。

[0049] [表1]

触媒	記号	質量活性	表面Pt率	電圧@ 0.1A/cm ²	比較例3との電圧差@ 0.1A/cm ²		RDEとMEA の性能差
		A/g	%	V	推定値(mV)	実測値(mV)	mV
実施例1	■	343	86.60	0.817	16	22	6
実施例2	◆	720	97.00	0.835	39	40	1
実施例3	●	350	89.70	0.812	17	17	0
比較例1		261	74.20	0.688	8	-107	-115
比較例2		295	74.00	0.761	12	-34	-46
比較例3	▲	200	-	0.795	-	-	-

[0050] 表 1 に示すように、推定値と実測値との差は実施例 1 が 6 mV (= 22 mV - 16 mV)、実施例 2 が 1 mV (= 40 mV - 39 mV)、実施例 3 が 0 mV (= 17 mV - 17 mV)、比較例 1 が -115 mV (= -107 mV - 8 mV)、比較例 2 が -46 mV (= -34 mV - 12 mV) であることがわかった。

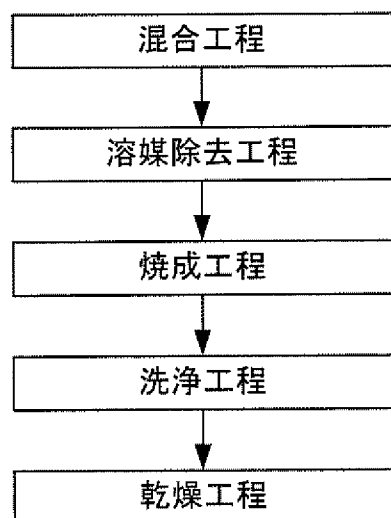
表 1 及び図 9 に示すように、フッ酸洗浄無しの比較例 1～2 では、RDE 性能と MEA 性能との差が大きく、MEA 性能は RDE 性能に劣ることがわかった。一方、フッ酸洗浄有りの実施例 1～3 では、RDE 性能と MEA 性能は、同等の性能を有することがわかった。

請求の範囲

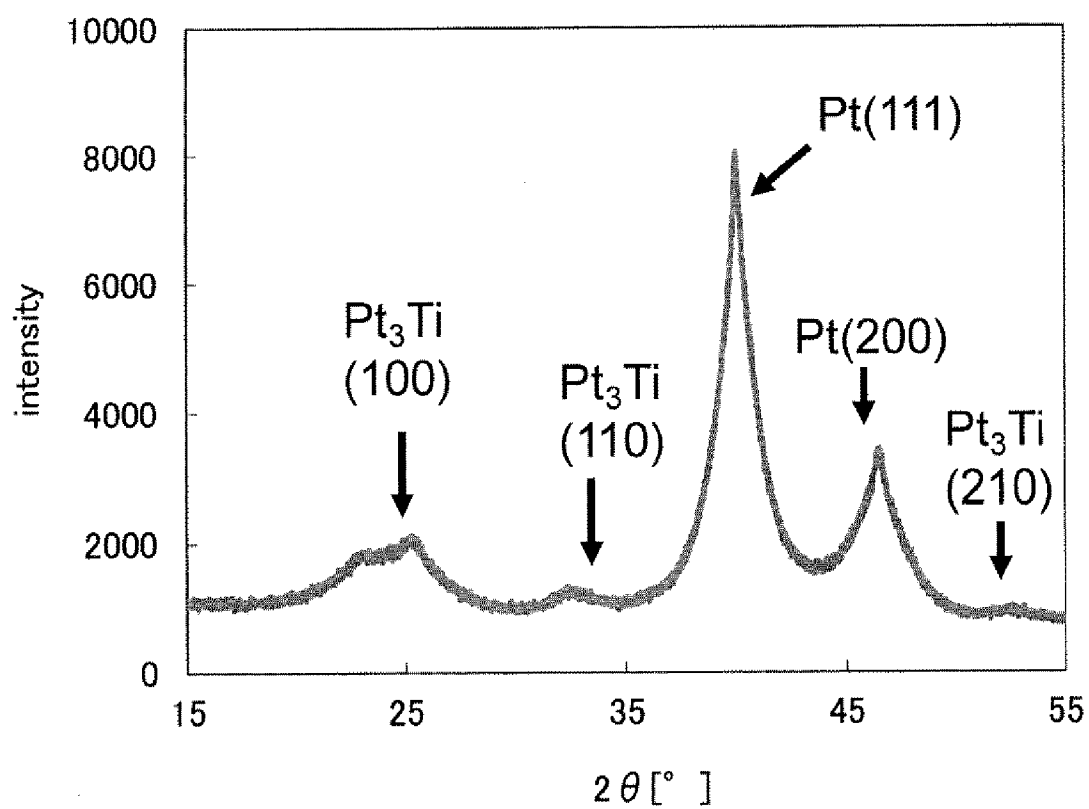
- [請求項1] 白金及びチタン酸化物を含む複合体を導電性担体に担持してなる燃料電池用触媒の製造方法であって、
- 白金含有溶液と、チタン含有溶液と、導電性担体とを溶媒中で混合し、白金イオン化合物及びチタンイオン化合物が前記導電性担体に担持してなる触媒前駆体を形成させる、混合工程と、
- 前記混合工程後、得られた混合物から前記溶媒を除去することによって、前記触媒前駆体を得る、溶媒除去工程と、
- 前記溶媒除去工程後、前記触媒前駆体を水素ガス雰囲気下、500～900℃の温度で焼成することによって、前記白金及び前記チタン酸化物を含む複合体を前記導電性担体に担持してなる焼成体を得る、焼成工程と、
- 前記焼成工程後、前記焼成体をフッ酸で洗浄することによって、前記白金及び前記チタン酸化物を含む複合体を前記導電性担体に担持してなる触媒を得る、洗浄工程と、を有することを特徴とする燃料電池用触媒の製造方法。
- [請求項2] 前記混合工程において、前記溶媒としてテトラヒドロフラン（脱水）を用い、前記白金含有溶液としてトリス（ジベンジリデンアセトン）ジプラチナを含む溶液を用い、前記チタン含有溶液としてテトラクロロピス（テトラヒドロフラン）チタン（IV）を含む溶液を用い、還元性ガス又は不活性ガス雰囲気下、前記触媒前駆体を形成させる、請求項1に記載の燃料電池用触媒の製造方法。
- [請求項3] 前記溶媒として水とイソプロピルアルコールとの混合溶媒を用い、前記白金含有溶液として $K_2Pt(OH)_6$ を含む溶液を用い、前記チタン含有溶液として $Ti(O-i-C_3H_7)_2(C_6H_{14}O_3N)_2$ を含む溶液を用いる、請求項1に記載の燃料電池用触媒の製造方法。
- [請求項4] 前記導電性担体は、炭素材料及び金属材料の少なくとも一方の材料を含む、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の燃料電池用触媒の製

造方法。

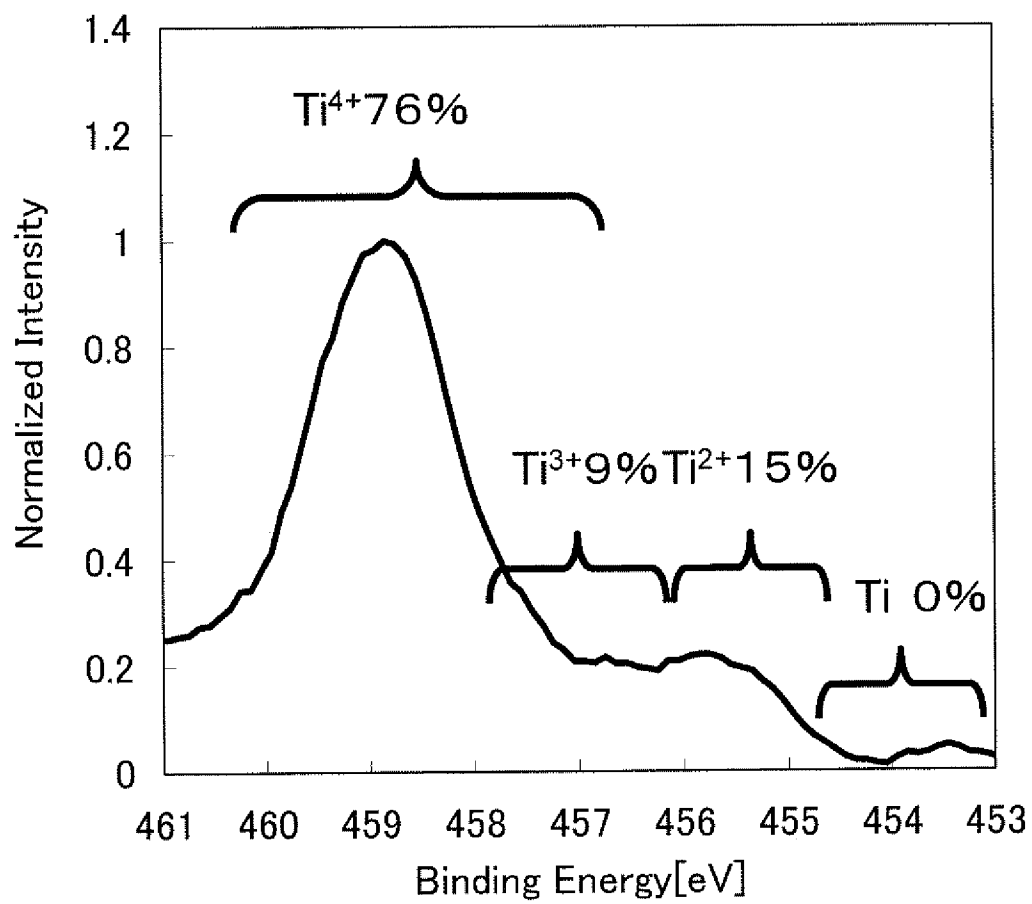
[図1]



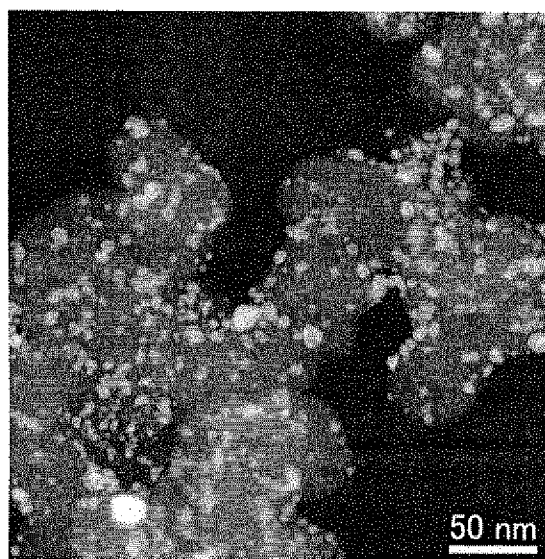
[図2]



[図3]

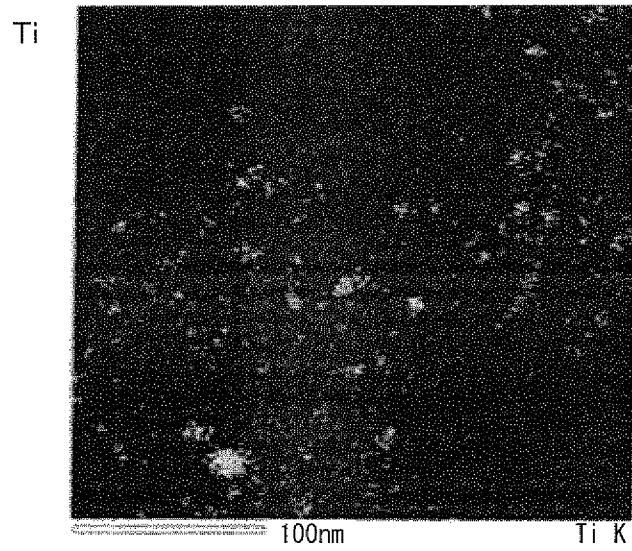


[図4A]

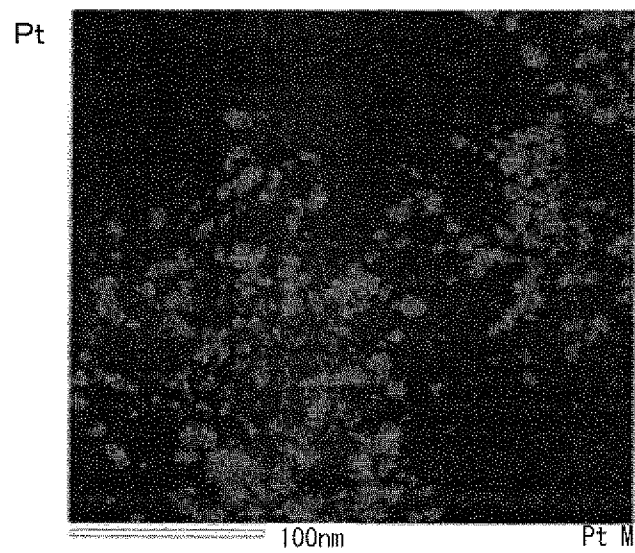


Total Magnification:X500000

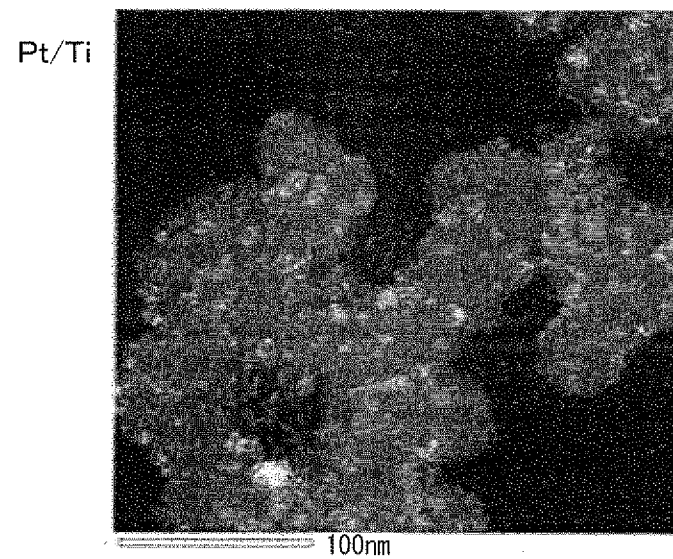
[図4B]



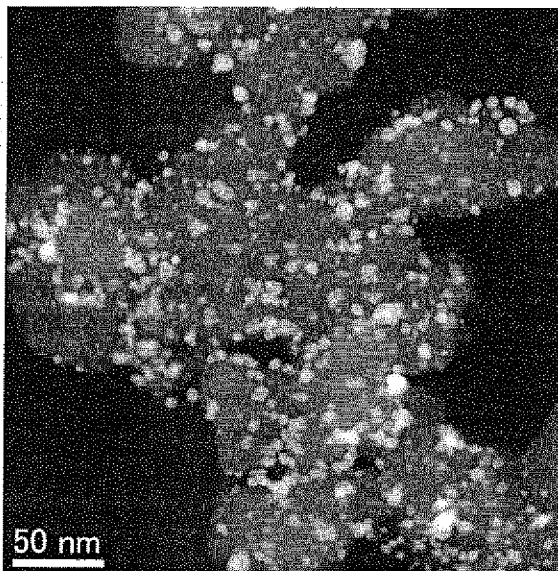
[図4C]



[図4D]



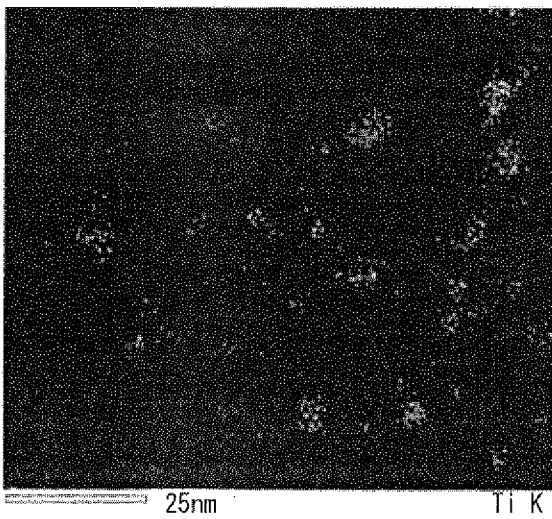
[図5A]



Total Magnification: X500000

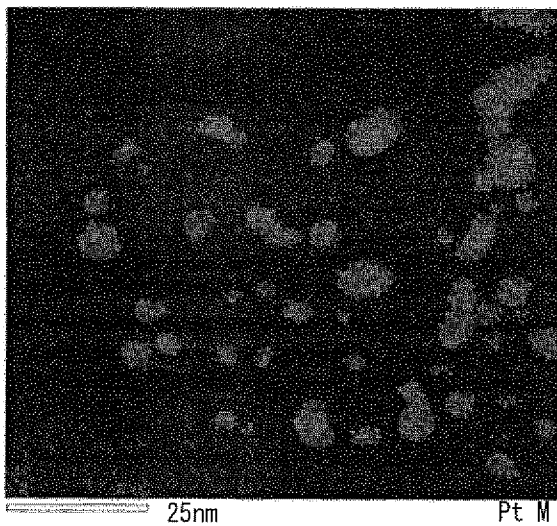
[図5B]

Ti



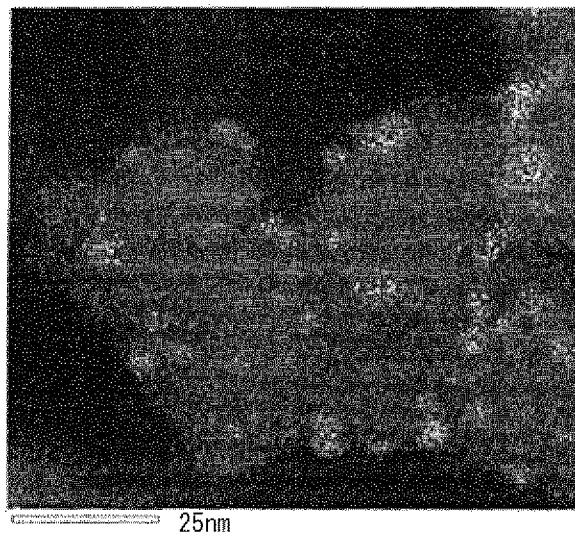
[図5C]

Pt

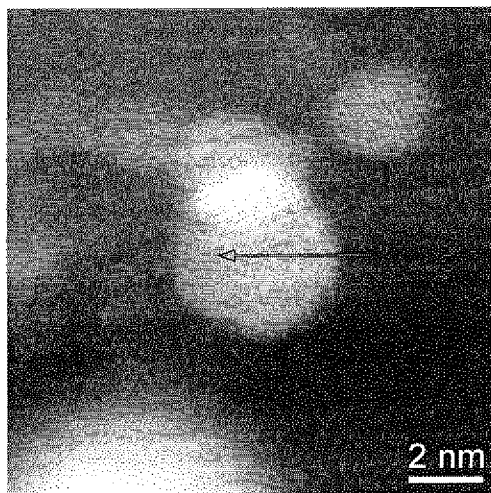


[図5D]

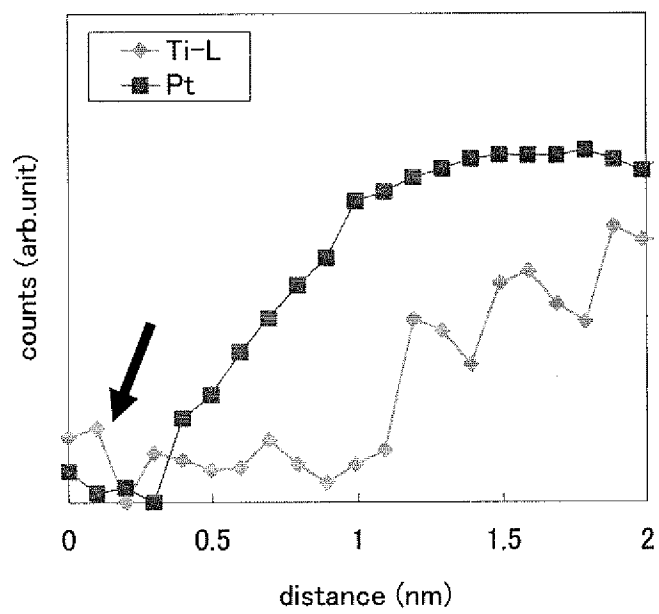
Pt/Ti



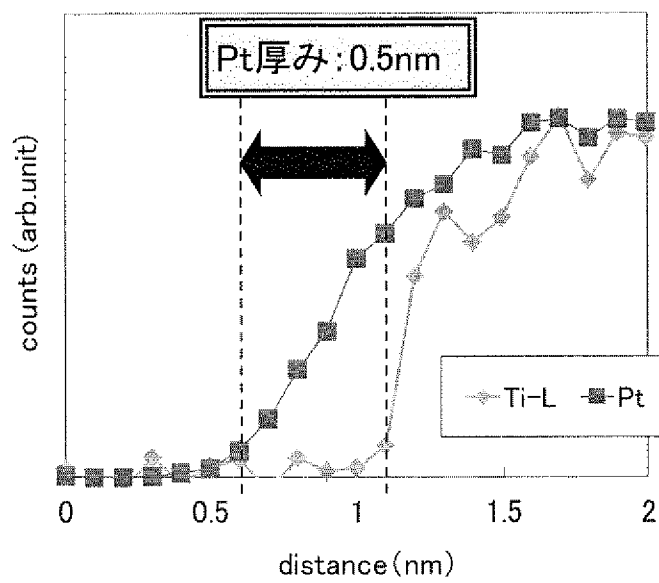
[図6A]



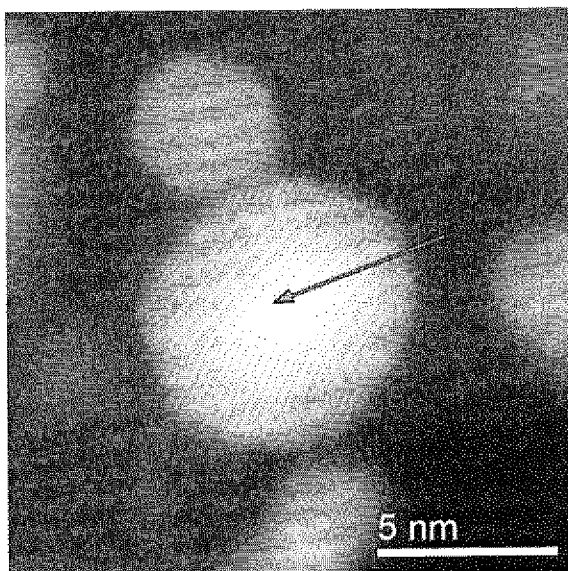
[図6B]



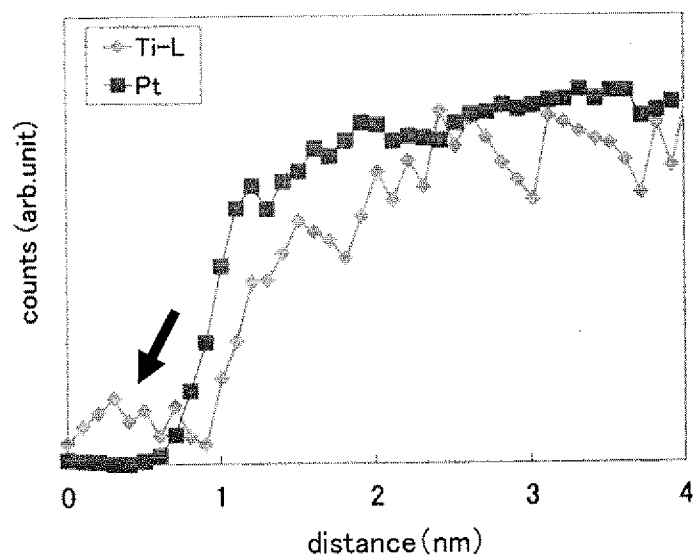
[図6C]



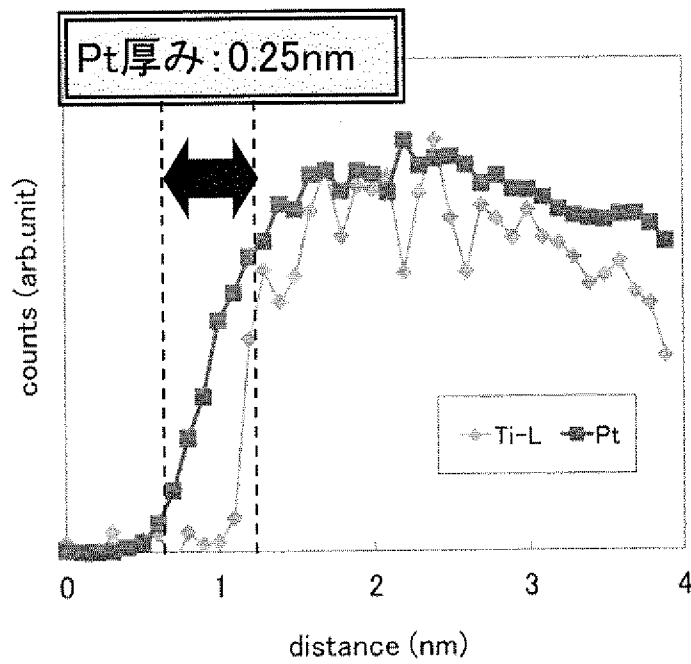
[図7A]



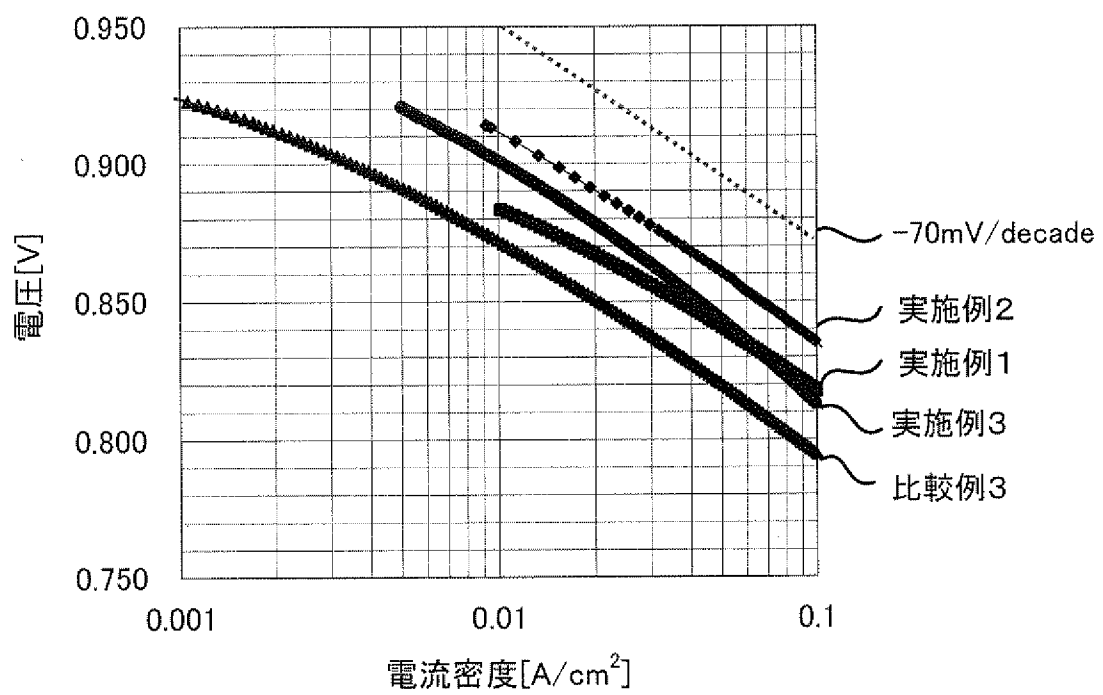
[図7B]



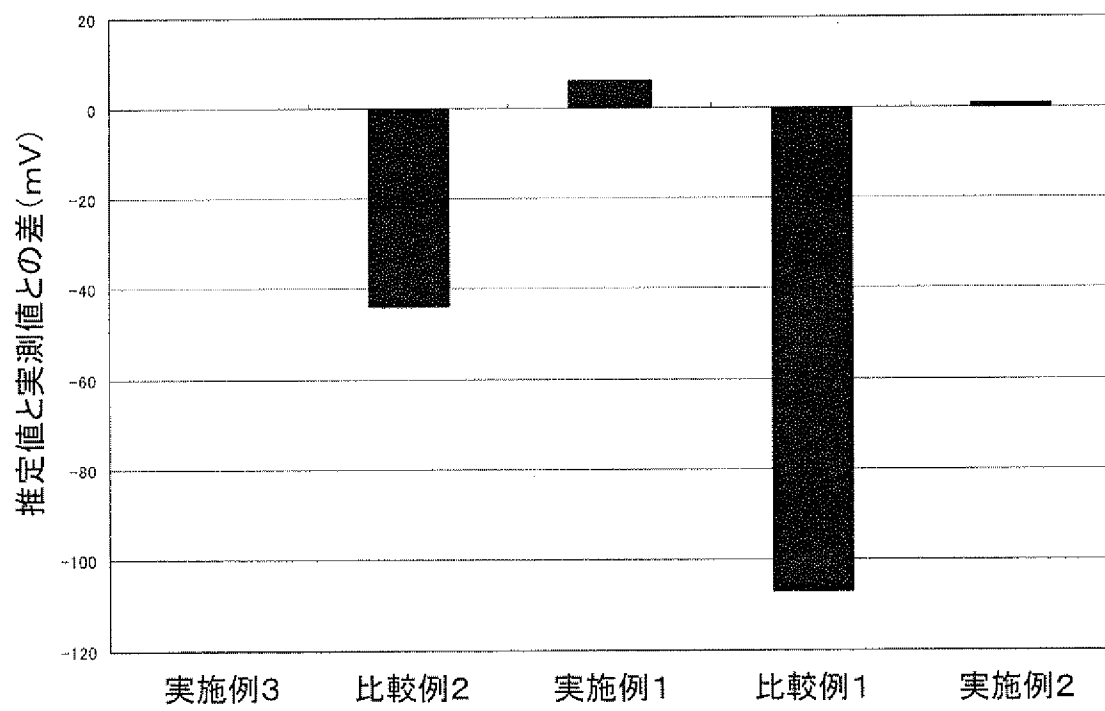
[図7C]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M4/92(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)

H01M4/88, H01M4/90, H01M4/92, H01M8/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-505548 A (BASF SE), 14 February 2013 (14.02.2013), claims 1, 6, 9 to 13; paragraphs [0010], [0030], [0038] to [0042], [0060] to [0069] & US 2012/0178018 A1 & WO 2011/036165 A1 & CN 102668200 A & KR 10-2012-0089858 A	1-4
A	JP 4-018933 A (Daiki Engineering Co., Ltd.), 23 January 1992 (23.01.1992), claims; page 3, upper left column, line 19 to upper right column, line 15 (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 March 2015 (23.03.15)

Date of mailing of the international search report
31 March 2015 (31.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054480

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 2011/065471 A1 (University of Yamanashi), 03 June 2011 (03.06.2011), paragraph [0041] & JP 5515019 B2 & US 2012/0295184 A1 & EP 2506350 A1 & CN 102640335 A & KR 10-2012-0107081 A	1-4
A	JP 2013-098091 A (University of Miyazaki), 20 May 2013 (20.05.2013), claim 9; paragraphs [0050], [0051], [0071] to [0073] (Family: none)	1-4
A	JP 5138584 B2 (Toyota Motor Corp.), 06 February 2013 (06.02.2013), claims; paragraphs [0021], [0022] & US 2009/0099009 A1 & WO 2007/114525 A1 & EP 2006943 A1 & CA 2645928 A & CN 101411012 A	1-4
A	JP 2011-147914 A (Japan Science and Technology Agency), 04 August 2011 (04.08.2011), paragraphs [0008], [0016], [0018] (Family: none)	1-4
A	JP 2013-215695 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 24 October 2013 (24.10.2013), paragraphs [0042] to [0045] (Family: none)	1-4
A	JP 2010-521780 A (Cabot Corp.), 24 June 2010 (24.06.2010), paragraph [0046] & JP 5426405 B2 & US 2008/0226958 A1 & WO 2008/112679 A1	1-4
A	JP 2007-287685 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 01 November 2007 (01.11.2007), paragraph [0031] (Family: none)	1-4
A	JP 2013-059741 A (Toyota Motor Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims (Family: none)	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054480

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-027918 A (Dongjin Semichem Co., Ltd.), 07 February 2008 (07.02.2008), claims; paragraph [0054] & US 2009/0042089 A1 & EP 1883131 A1 & KR 10-2008-0009539 A & CN 101114715 A	1-4
P, A	JP 2014-093255 A (Toyota Motor Corp.), 19 May 2014 (19.05.2014), claim 1 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M4/92(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/88, H01M4/90, H01M4/92, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-505548 A（ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア） 2013.02.14, 【請求項1】、【請求項6】、【請求項9】 - 【請求項13】、 【0010】、【0030】、【0038】 - 【0042】、【0060】 - 【0069】 & US 2012/0178018 A1 & WO 2011/036165 A1 & CN 102668200 A & KR 10-2012-0089858 A	1-4
A	JP 4-018933 A（大機ゴム工業株式会社）1992.01.23, 特許請求の範 囲、p.3 左上欄第19行-同右上欄第15行（ファミリーなし）	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 3 . 2 0 1 5

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）

山内 達人

4 X

3 3 4 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2011/065471 A1 (国立大学法人山梨大学) 2011. 06. 03, [0041] & JP 5515019 B2 & US 2012/0295184 A1 & EP 2506350 A1 & CN 102640335 A & KR 10-2012-0107081 A	1-4
A	JP 2013-098091 A (国立大学法人 宮崎大学) 2013. 05. 20, 【請求 項 9】、【0050】、【0051】、【0071】 - 【0073】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 5138584 B2 (トヨタ自動車株式会社) 2013. 02. 06, 【特許請求の 範囲】、【0021】、【0022】 & US 2009/0099009 A1 & WO 2007/114525 A1 & EP 2006943 A1 & CA 2645928 A & CN 101411012 A	1-4
A	JP 2011-147914 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2011. 08. 04, 【0008】、【0016】、【0018】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2013-215695 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2013. 10. 24, 【0042】 - 【0045】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2010-521780 A (キャボット コーポレーション) 2010. 06. 24, 【0046】 & JP 5426405 B2 & US 2008/0226958 A1 & WO 2008/112679 A1	1-4
A	JP 2007-287685 A (大日本印刷株式会社) 2007. 11. 01, 【0031】 (フ ァミリーなし)	1-4
A	JP 2013-059741 A (トヨタ自動車株式会社) 2013. 04. 04, 【特許請 求の範囲】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2008-027918 A (ドンジン セミケム カンパニー リミテッド) 2008. 02. 07, 【特許請求の範囲】、【0054】 & US 2009/0042089 A1 & EP 1883131 A1 & KR 10-2008-0009539 A & CN 101114715 A	1-4
P, A	JP 2014-093255 A (トヨタ自動車株式会社) 2014. 05. 19, 【請求項 1】 (ファミリーなし)	1-4