

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/104813 A1

- (51) 国際特許分類:  
G01N 21/75 (2006.01) G01N 21/78 (2006.01)  
G01N 21/77 (2006.01) G01N 31/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087581
- (22) 国際出願日: 2016年12月16日(16.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2015-246332 2015年12月17日(17.12.2015) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人(米国についてのみ): 胡 致維(Hu, Chih-Wei) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所 中部センター内 Aichi (JP). 山田 保誠(YAMADA, Yasusei) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所 中部センター内 Aichi (JP). 吉村 和記(YOSHIMURA, Kazuki) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所 中部センター内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 伊東 忠重, 外(ITO, Tadashige et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 16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, 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), ユーロパ (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).

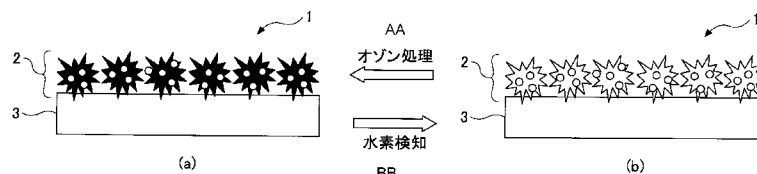
添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITE PARTICLES AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 複合粒子及びその製造方法

[図3]



AA Ozone treatment  
BB Hydrogen detection

(57) Abstract: One aspect of the present invention is composite particles, wherein nano-palladium particles are bonded to the surface of nickel oxyhydroxide particles, the molar ratio of Pd to Ni being 0.01-0.03.

(57) 要約: 本発明の一態様は、複合粒子において、オキシ水酸化ニッケル粒子の表面にナノパラジウム粒子が付着しており、Niに対するPdのモル比が0.01以上0.03以下である。

WO 2017/104813 A1

## 明 細 書

発明の名称：複合粒子及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、複合粒子、複合粒子の製造方法、水素検知部材、水素検知方法及び水素検知部材の処理方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、CO<sub>2</sub>等の温室効果ガスの放出による地球温暖化が問題となっており、水素エネルギーが大きな注目を集めている。水素は、酸素が存在する雰囲気中で爆発の危険性を持つため、今後、水素検知部材の需要が飛躍的に増大することが予想されるが、水素検知部材の取扱いには十分な安全対策が必要とされる。

[0003] 水素を検知するためには、水素検知部材が不可欠の要素として用いられる。

[0004] 水素検知部材としては、水素の吸着による半導体（酸化スズ）の表面の電気抵抗の変化により水素を検知する水素センサがよく用いられている。

[0005] しかしながら、動作温度が400℃程度であり、加熱を要するという問題がある。

[0006] 特許文献1には、水素又は含水素化合物ガスを吸着解離する金属と、金属中の水素原子により還元される固体化合物との積層構造を備えた素子と、還元による固体化合物の光吸収の変化を検出する光学手段とを備えたガスセンサが開示されている。

[0007] 特許文献2には、厚さが40nm以下であるマグネシウム薄膜に接して触媒層が形成されている水素センサが開示されている。

[0008] 特許文献3には、基材の上に、厚さが10～200nmであるマグネシウム・パラジウム合金MgPd<sub>x</sub>（0.05 ≤ x ≤ 0.3）薄膜が形成されており、基材の上、又は、薄膜の上に触媒層がさらに形成されている水素センサが開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0009] 特許文献1：特開昭60-39536号公報  
特許文献2：特開2004-53540号公報  
特許文献3：特開2007-71547号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、水素を含む雰囲気に一時的に曝された場合でも、水素を検知した状態を維持することが望まれている。これにより、過去に水素漏れが発生し、その後、水素漏れが発生しなくなった場合でも、その事実を知ることができる。

[0011] また、目視により短時間で水素を検知することが望まれている。

[0012] 本発明の一態様は、目視により短時間で水素を検知すると共に、水素を含む雰囲気に一時的に曝された場合でも、水素を検知した状態を維持することが可能な複合粒子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

[0013] 本発明の一態様は、複合粒子において、オキシ水酸化ニッケル粒子の表面にナノパラジウム粒子が付着しており、Niに対するPdのモル比が0.01以上0.03以下である。

### 発明の効果

[0014] 本発明の一態様によれば、目視により短時間で水素を検知すると共に、水素を含む雰囲気に一時的に曝された場合でも、水素を検知した状態を維持することが可能な複合粒子を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本実施形態の複合粒子の作製方法の一例を示す模式図である。  
[図2]本実施形態の水素検知部材の一例を示す模式図である。  
[図3]本実施形態の水素検知方法の一例を示す模式図である。

[図4]実施例1の複合粒子のFT-IRスペクトルである。

[図5]実施例1の複合粒子のNi<sub>2p</sub>周辺のX線光電子分光スペクトルである。

[図6]実施例1の複合粒子のPd<sub>3d</sub>周辺のX線光電子分光スペクトルである。

[図7]実施例1の複合粒子のX線回折スペクトルである。

[図8]実施例1の複合粒子の走査型電子顕微鏡写真（2000倍）である。

[図9]実施例1の複合粒子の走査型電子顕微鏡写真（10000倍）である。

[図10]実施例1の水素検知部材の光の透過率を測定する光学装置を示す概略図である。

[図11]実施例1の水素検知部材の光の透過率の測定結果を示す図である。

[図12]実施例1の水素検知部材の水素を検知する前後の写真である。

### 発明を実施するための形態

[0016] 次に、本発明を実施するための形態を説明するが、本発明の範囲を逸脱することなく、下記の実施形態に種々の変形及び置換を加えることができる。

[0017] [複合粒子]

複合粒子は、オキシ水酸化ニッケル粒子の表面にナノパラジウム粒子が付着している。

[0018] 複合粒子のNiに対するPdのモル比は、0.01~0.03であり、0.15~0.025であることが好ましい。複合粒子のNiに対するPdのモル比が0.01未満であると、目視により短時間で水素を検知することができなくなり、0.03を超えると、目視により水素を検知することができなくなる。

[0019] 複合粒子を、水素を含む雰囲気曝すと、複合粒子の表面に付着しているナノパラジウム粒子の触媒作用により、オキシ水酸化ニッケルが還元されて水酸化ニッケルになり、波長が400~800nmの範囲で、光の透過率又は反射率が変化する。

[0020] オキシ水酸化ニッケル粒子は、黒色である。

[0021] オキシ水酸化ニッケル粒子の粒径は、2~5μmであることが好ましい。

[0022] オキシ水酸化ニッケル粒子の合成方法としては、特に限定されないが、化

学浴析出法、共沈法、均一沈殿法等が挙げられる。

[0023] 例えば、室温の反応槽中に、主成分としての、ニッケルと、副成分としての、他の遷移金属元素、1族元素、2族元素及び13族元素からなる群より選択される一種以上の元素を含む金属化合物の水溶液と、過硫酸カリウムの水溶液と、水酸化アンモニウムの水溶液とを滴下することにより、オキシ水酸化ニッケル粒子を合成することができる。その際、反応液をアルカリ性、好ましくはpHを10～14に保持するために、十分な量のアルカリ金属の水酸化物の水溶液を適宜滴下することが好ましい。

[0024] ナノパラジウム粒子は、粒径のナノサイズ化に伴う表面積の増加により、通常のパラジウム粒子と比較して、その触媒特性が劇的に向上する。

[0025] ナノパラジウム粒子の個数平均粒径は、20～40nmであることが好ましい。

[0026] ナノパラジウム粒子は、表面に保護層が形成されていることが好ましい。

[0027] 保護層は、水溶性高分子を含むことが好ましい。

[0028] 水溶性高分子としては、特に限定されないが、ポリビニルピロリドン、ポリオール等が挙げられる。

[0029] ナノパラジウム粒子の合成方法としては、特に限定されないが、化学還元法、溶液法等が挙げられる。

[0030] 例えば、70℃の反応槽中に、主成分としての、パラジウムを含む金属化合物の水溶液と、保護層を構成する材料としての、水溶性高分子と、水酸化ナトリウム(NaOH)の水溶液とを反応させることにより、ナノパラジウム粒子を合成することができる。その際、反応液をアルカリ性にするのが好ましい。

[0031] 図1に、本実施形態の複合粒子の作製方法の一例を示す。

[0032] 複合粒子1は、オキシ水酸化ニッケル粒子1aとナノパラジウム粒子1bを溶媒中で混合することにより作製することができる。

[0033] 溶媒としては、特に限定されないが、水、エタノール等が挙げられる。これらの中でも、特に水が好ましい。

[0034] [水素検知部材]

図2に、本実施形態の水素検知部材の一例を示す。

[0035] 水素検知部材は、光学的性質の変化により水素を検知し、複合粒子1を含む水素検知膜2が基材3上に形成されている。水素検知膜2は、曝される水素を含む雰囲気に応じて、光の透過率又は反射率が変化する。

[0036] 水素検知膜2の膜厚は、20～100 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。水素検知膜2の膜厚が20 $\mu\text{m}$ 以上であると、水素検知膜2の黒色を目視により認識しやすくなるため、100 $\mu\text{m}$ 以下であると、水素検知膜2の白色を目視により認識しやすくなる。

[0037] 水素検知膜2は、湿式塗布法により形成することができる。

[0038] 湿式塗布法としては、特に限定されないが、スピコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ドロップコート法等が挙げられる。

[0039] 本実施形態では、湿式塗布法により、水素検知膜2を形成することができるため、表面積が大きい水素検知膜2も高速で形成することができる。また、高価な真空装置等を用いないため、従来の水素検知部材に比べて、非常に低コストで、本実施形態の水素検知部材を製造することが可能となる。

[0040] 基材3を構成する材料としては、特に限定されないが、可視光領域の光を透過する、ガラス、石英、サファイア、ニオブ酸リチウム等の酸化物、ポリエチレンテレフタレート（PET）、セロハンテープ等の高分子、可視光領域の光を反射する、金属及び不透明なプラスチック等が挙げられる。

[0041] [水素検知方法]

図3に、本実施形態の水素検知方法の一例を示す。

[0042] 水素検知膜2は、水素を検知する前の状態では、黒色であるが（図3（a）参照）、水素を含む雰囲気に曝して、水素を検知すると、白色に変化する（図3（b）参照）。したがって、本実施形態の水素検知部材は、従来の水素検知部材よりも、水素を検知する前後のコントラストが大きいいため、雰囲気に微量の水素が含まれる場合でも、目視により水素を検知することができる。

[0043] また、水素検知膜 2 は、水素を検知して、一旦白色に変化すると、白色を保持するメモリー性がある。そのため、過去に水素漏れが発生し、その後、水素漏れが発生しなくなった場合でも、水素漏れを目視により確認することができる。このため、水素検知部材は、水素漏れを検知する用途で用いることができる。

さらに、水素検知膜 2 は、一旦白色に変化しても、オゾン ( $O_3$ ) 処理することで、複合粒子中の水酸化ニッケルが酸化されてオキシ水酸化ニッケルになり、黒色に戻すことができる。これにより、水素検知部材を再利用することが可能になる。

### 実施例

[0044] (実施例 1)

<オキシ水酸化ニッケル粒子の合成>

1. 0M硫酸ニッケル (II) 六水和物 ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ) 水溶液 25 ml と、0.25M過硫酸カリウム ( $K_2S_2O_8$ ) 水溶液 18.25 ml を攪拌しながら混合し、混合液を得た。

[0045] 2.8質量%水酸化アンモニウム水溶液 6.25 ml と、混合液を攪拌しながら混合し、室温で約 1 時間反応させると、黒色のオキシ水酸化ニッケル粒子の沈澱が生成した。次に、8000 rpm で遠心分離した後、三回水洗し、オキシ水酸化ニッケル粒子を回収した。

[0046] オキシ水酸化ニッケル粒子の合成化学反応式を以下に示す。

[0047]  $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \dots (1)$

$Ni^{2+} + OH^- \rightarrow x [\alpha - Ni(OH)_2] + y [\beta - Ni(OH)_2] (x + y = 1) \dots (2)$

$x [\alpha - Ni(OH)_2] + y [\beta - Ni(OH)_2] + 1/2 S_2O_8^{2-} \rightarrow \gamma - NiOOH + SO_4^{2-} + H^+ \dots (3)$

<ナノパラジウム粒子の合成>

50 mM塩化パラジウム (II) ( $PdCl_2$ ) 水溶液 6 ml と、ポリビニルピロリドン (PVP) 19.8 mg と、1.5 M水酸化ナトリウム (Na

OH) エチレングリコール溶液 20 ml を攪拌しながら混合し、70°C で 6 時間反応させ、ナノパラジウム粒子の分散液を得た。このとき、反応前の液は薄い黄色を呈しているが、ナノパラジウム粒子が生成すると、液は濃い茶色に変化した。

[0048] 粒径分布分析装置 *Photal ELSZ-1000* (大塚電子社製) を用いて、ナノパラジウム粒子の個数平均粒径の測定したところ、28.9 であった。

[0049] ナノパラジウム粒子の合成化学反応式を以下に示す。

[0050]  $2(\text{CH}_2\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O} \cdots (4)$

$2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Pd}^{2+} + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Pd} \cdots (5)$

<複合粒子の作製>

オキシ水酸化ニッケル粒子 500 mg と、水 50 ml と、ナノパラジウム粒子の分散液 2 ml を 3 時間攪拌しながら混合した。次に、8000 rpm で遠心分離した後、三回水洗し、オキシ水酸化ニッケル粒子の表面にナノパラジウム粒子が付着している複合粒子を回収した。

[0051] <複合粒子の特性>

FT-IR 装置 *Frontier* フーリエ変換近赤外/中赤外/遠赤外分光分析装置 (パーキンエルマージャパン社製) を用いて、複合粒子の FT-IR スペクトルを測定した。

[0052] 図 4 に、複合粒子の FT-IR スペクトルを示す。

[0053] 図 4 から、オキシ水酸化ニッケルに起因する吸収ピーク (波数 = 561  $\text{cm}^{-1}$ ) が観測されることがわかる。

[0054] X線光電子分光装置 *Theta Probe Angle-Resolved Spectrometer system* (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) を用いて、複合粒子の X線光電子分光スペクトルを測定した。

[0055] 図 5 に、複合粒子の  $\text{Ni}_{2p}$  周辺の X線光電子分光スペクトルを示す。

- [0056] 図5から、オキシ水酸化ニッケルに起因するピーク（結合エネルギー＝860.0 eV）が顕著に観測されることがわかる。
- [0057] 図4及び図5から、複合粒子は、Niに対するPdのモル比が0.025であった。
- [0058] 図6に、複合粒子のPd<sub>3d</sub>周辺のX線光電子分光スペクトルを示す。
- [0059] 図6から、Pd<sup>0</sup>に起因するピーク（結合エネルギー＝342.1 eV, 347.2 eV）が観測されることがわかる。
- [0060] X線回折装置X'Pert-MRD（Philipp社製）を用いて、複合粒子のX線回折スペクトルを測定した。
- [0061] 図7に、複合粒子のX線回折スペクトルを示す。
- [0062] 図7から、オキシ水酸化ニッケルに起因するピーク（ $2\theta = 11.2^\circ$ ,  $2.6^\circ$ ,  $33.2^\circ$ ,  $52.0^\circ$ ）、パラジウムに起因するピーク（ $2\theta = 40.0^\circ$ ）が観測されることがわかる。
- [0063] <複合粒子の電子顕微鏡写真>  
走査型電子顕微鏡S-4300（日立製作所社製）を用いて、複合粒子の走査型電子顕微鏡写真を撮影した。
- [0064] 図8に、複合粒子の走査型電子顕微鏡写真（2000倍）を示す。
- [0065] 図8から、粒径が約2～3 μmのオキシ水酸化ニッケル粒子が凝集していることがわかる。
- [0066] 図9に、複合粒子の走査型電子顕微鏡写真（10000倍）を示す。
- [0067] 図9から、個々のオキシ水酸化ニッケル粒子は、表面が不規則なシートフレーク状になっていることがわかる。
- [0068] <水素検知部材の作製>  
<複合粒子の作製>において、複合粒子を回収せずに、水で希釈し、10質量%の複合粒子の水分散液を得た。
- [0069] 複合粒子の水分散液150 μlを3 cm×3 cmのシリカガラス基材上にドロップコートし、膜厚が50 μmの水素検知膜を形成し、水素検知部材を得た。

[0070] <水素検知部材による水素検知>

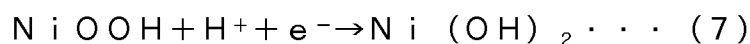
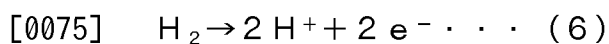
水素の含有量が4%である雰囲気（以下、水素雰囲気という）に曝される前後の水素検知部材の光の透過率を、図10に示す光学装置を用いて測定した。光学装置は、光源4と分光器5で構成され、光源4と分光器5の間に、水素検知膜2が形成されている基材3、即ち、水素検知部材を配置して、光の透過率を測定する。

[0071] 図11に、水素検知部材の光の透過率の測定結果を示す。

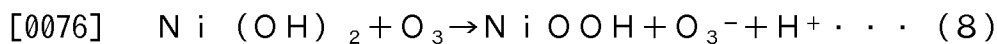
[0072] 図12に、水素検知部材の水素を検知する前後の写真を示す。

[0073] 水素検知膜は、水素雰囲気に曝す前の状態では、黒色（図12（b）参照）であるが、水素雰囲気に曝すと、白色（図12（a）参照）に変化した。このとき、水素検知膜は、水素雰囲気に曝されてから白色に変化するのに要した時間、即ち、目視により水素を検知する時間が3分であった。また、水素検知膜は、水素雰囲気に曝すのを止めても、黒色には戻らず、白色を維持した。一方、水素検知膜は、オゾン発生装置SoecV350（マルコー社製）を用いて、オゾン出力70mg/h、風量5L/minの条件でオゾン処理すると、5秒で黒色に戻った。このため、水素検知部材を再利用することができる。

[0074] 水素検知膜と水素の化学反応式を以下に示す。



水素と反応した後の水素検知膜とオゾンの化学反応式を以下に示す。



（比較例1）

<複合粒子及び水素検知部材の作製>

ナノパラジウム粒子の分散液の添加量を5mlに変更した以外は、実施例1と同様にして、複合粒子及び水素検知部材を作製した。複合粒子は、Niに対するPdのモル比が0.08であった。

[0077] <水素検知部材による水素検知>

水素検知膜は、ナノパラジウム粒子の量が多すぎるため、水素雰囲気と曝すと、水素分子から解離した水素原子と、水素雰囲気に含まれる酸素との燃焼反応が発生した。このとき、水素検知膜は、温度が激しく上昇したが、色に変化せず、黒色のままであった。

[0078] (比較例2)

<複合粒子及び水素検知部材の作製>

ナノパラジウム粒子の分散液の添加量を0.1mlに変更した以外は、実施例1と同様にして、複合粒子及び水素検知部材を作製した。複合粒子は、Niに対するPdのモル比が0.0015であった。

[0079] <水素検知部材による水素検知>

水素検知膜は、ナノパラジウム粒子の量が少なすぎるため、水素雰囲気と曝すと、水素分子から解離した水素原子の量は少ない。このとき、水素検知膜は、水素雰囲気と曝してから60分後でも、色に変化せず、黒色のままであった。

[0080] (比較例3)

<複合粒子及び水素検知部材の作製>

ナノパラジウム粒子の分散液の添加量を3.5mlに変更した以外は、実施例1と同様にして、複合粒子及び水素検知部材を作製した。複合粒子は、Niに対するPdのモル比が0.05であった。

[0081] <水素検知部材による水素検知>

水素検知膜は、ナノパラジウム粒子の量が多すぎるため、水素雰囲気と曝すと、水素分子から解離した水素原子と、水素雰囲気に含まれる酸素との燃焼反応が発生した。このとき、水素検知膜は、温度がやや上昇したが、色に変化せず、黒色のままであった。

[0082] (実施例2)

<複合粒子及び水素検知部材の作製>

ナノパラジウム粒子の分散液の添加量を0.5mlに変更した以外は、実施例1と同様にして、複合粒子及び水素検知部材を作製した。複合粒子は、

Niに対するPdのモル比が0.01であった。

[0083] <水素検知部材による水素検知>

水素検知膜は、水素を含む雰囲気に曝す前の状態では、黒色であるが、水素雰囲気に曝すと、白色に変化した。このとき、水素検知膜は、目視により水素を検知する時間が15分であった。また、水素検知膜は、水素雰囲気に曝すのを止めても、黒色には戻らず、白色を維持した。一方、水素検知膜は、オゾン発生装置SoecV350（マルコー社製）を用いて、オゾン出力70mg/h、風量5L/minの条件でオゾン処理すると、5秒で黒色に戻った。このため、水素検知膜を再利用することができる。

### 産業上の利用可能性

[0084] 以上詳述したように、本実施形態は、オキシ水酸化ニッケルナノパラジウム薄膜を用いた水素検知材料、水素検知部材及び水素検知方法に係るものであり、本実施形態により、加熱を必要とせず常温で作動する水素検知体を作製することができる。

[0085] また、本実施形態の水素検知部材は、その基本構成材料が安価であり、高価な貴金属材料はごく少量の使用で足りるため、低コストで作製することが可能である。

[0086] 更に、本実施形態は、湿式法のみを用いた簡便なプロセスで作製でき、構造も簡単なことから、性能に優れかつ安価な水素検知体を実現することができる。

[0087] 本国際出願は、2015年12月17日に出願された日本国特許出願2015-246332号に基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願2015-246332号の全内容を本国際出願に援用する。

### 符号の説明

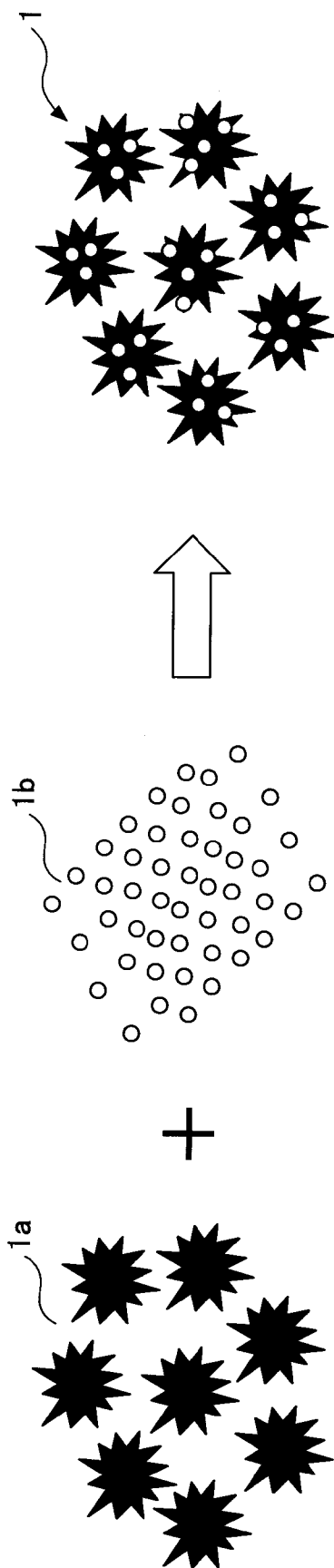
- [0088]
- 1 複合粒子
    - 1 a オキシ水酸化ニッケル粒子
    - 1 b ナノパラジウム粒子
  - 2 水素検知膜

- 3 基材
- 4 光源
- 5 分光器

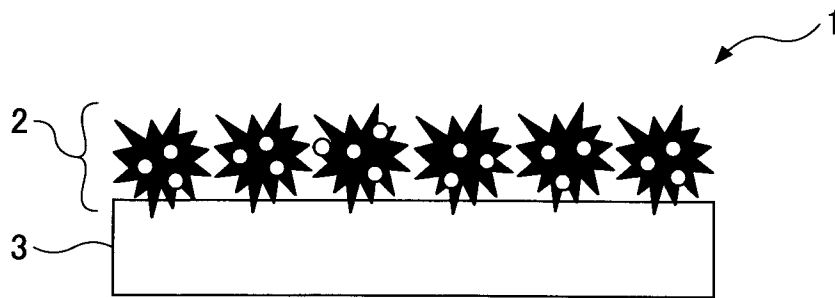
## 請求の範囲

- [請求項1] オキシ水酸化ニッケル粒子の表面にナノパラジウム粒子が付着しており、  
Ni に対する Pd のモル比が 0.01 以上 0.03 以下であることを特徴とする複合粒子。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の複合粒子を製造する方法であって、  
前記オキシ水酸化ニッケル粒子と、前記ナノパラジウム粒子を溶媒中で混合する工程を含むことを特徴とする複合粒子の製造方法。
- [請求項3] 光学的性質の変化により水素を検知する水素検知部材であって、  
請求項 1 に記載の複合粒子を含む膜が基材上に形成されていることを特徴とする水素検知部材。
- [請求項4] 請求項 3 に記載の水素検知部材を用いて、水素を検知する工程を含むことを特徴とする水素検知方法。
- [請求項5] 請求項 3 に記載の水素検知部材をオゾン処理する工程を含むことを特徴とする水素検知部材の処理方法。

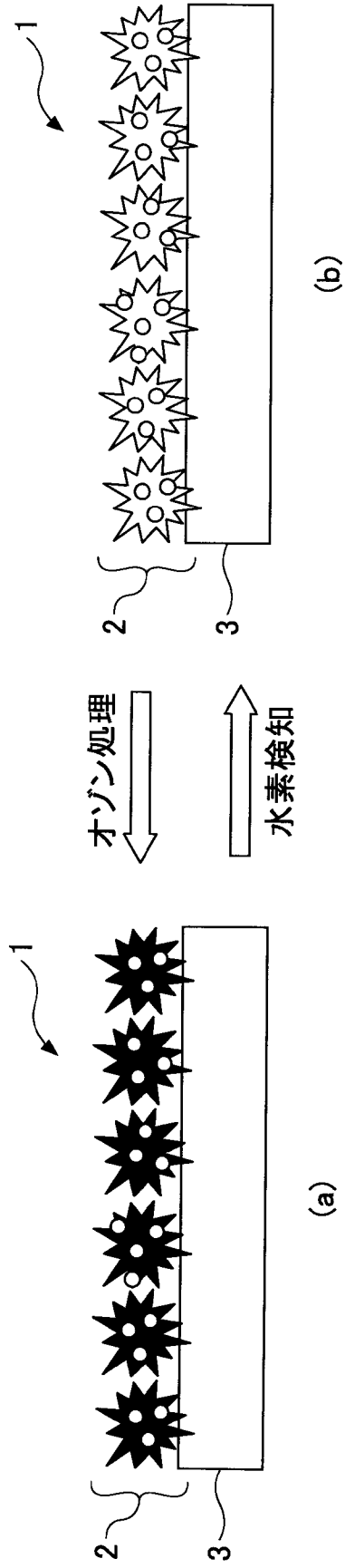
[図1]



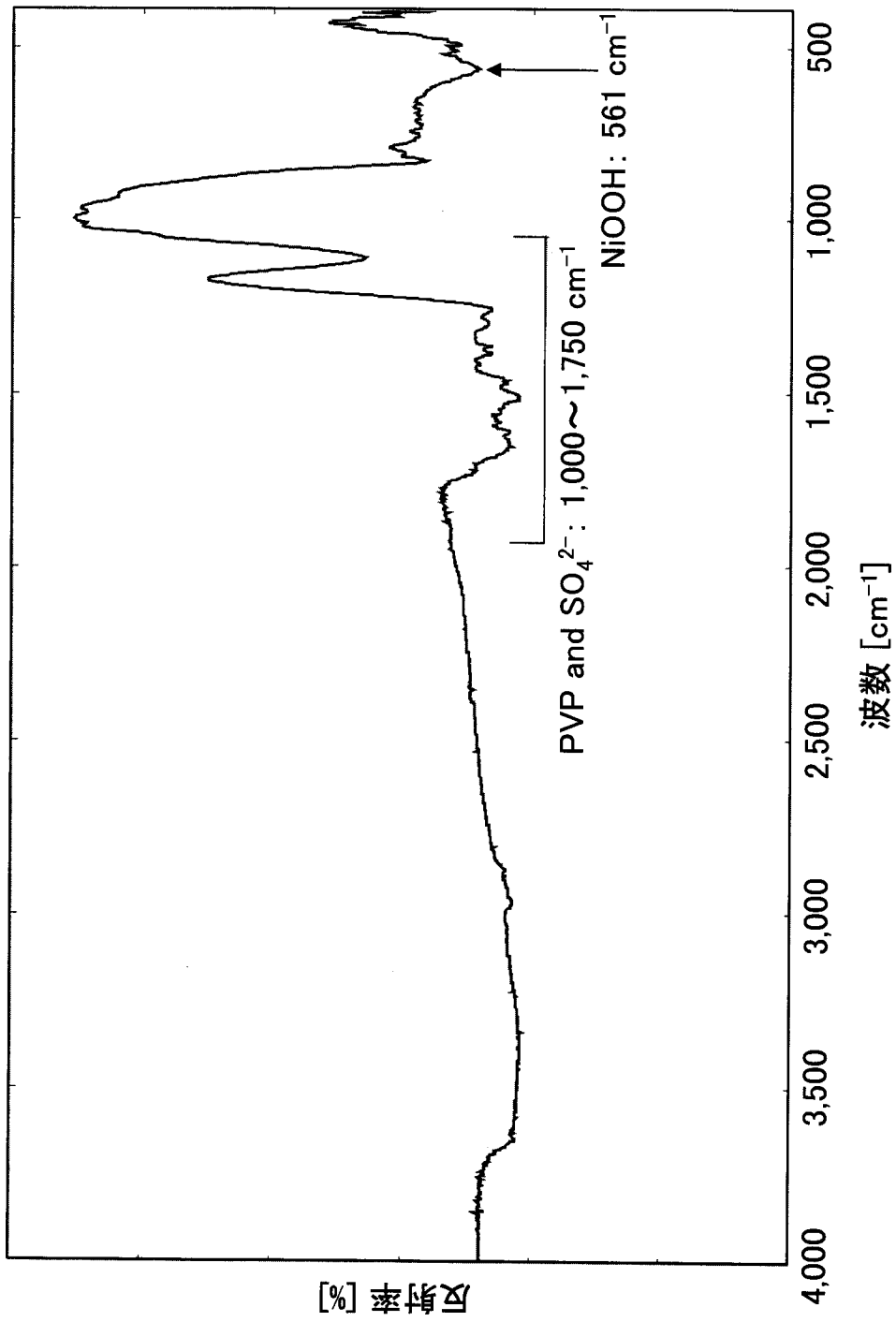
[図2]



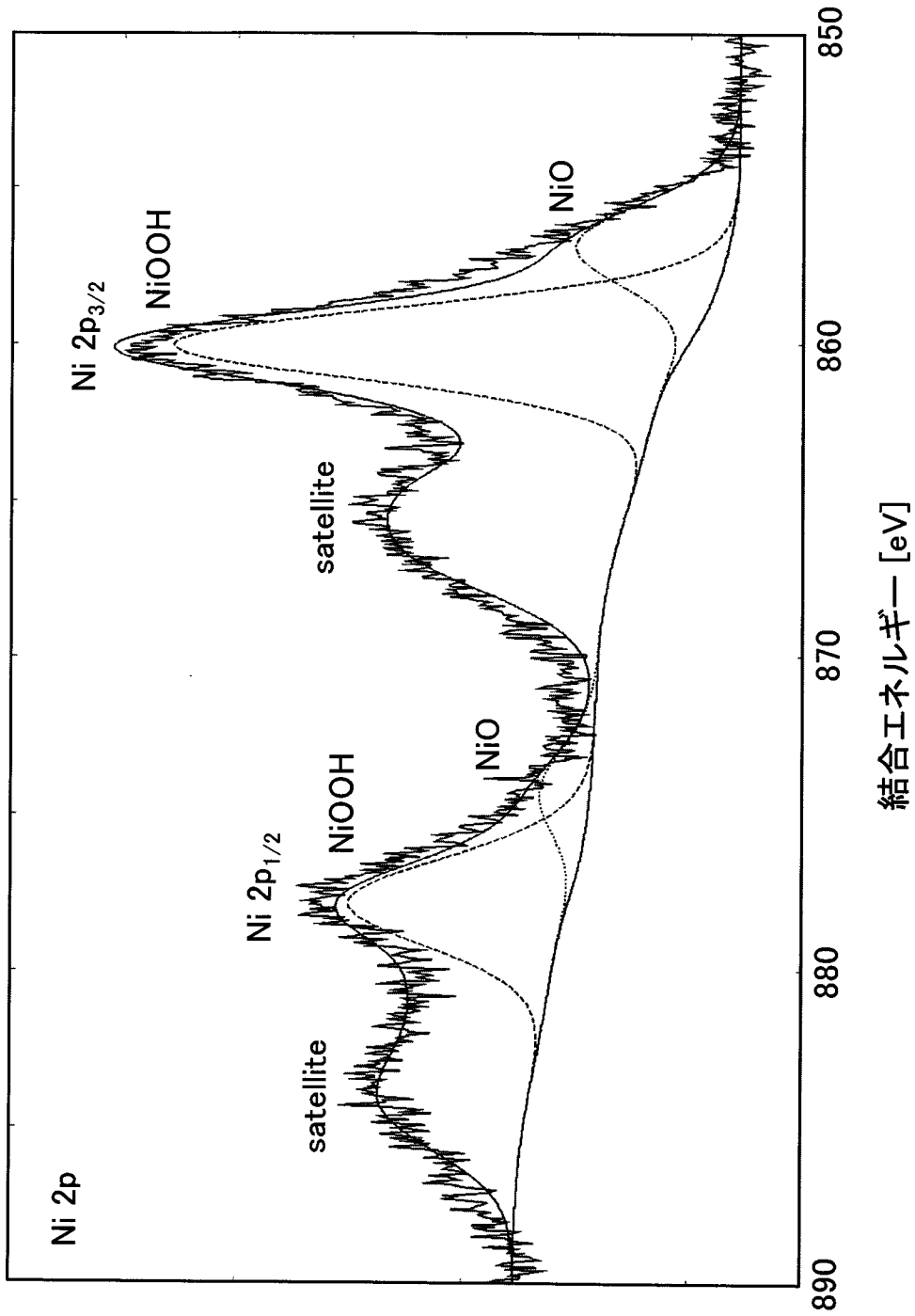
[図3]



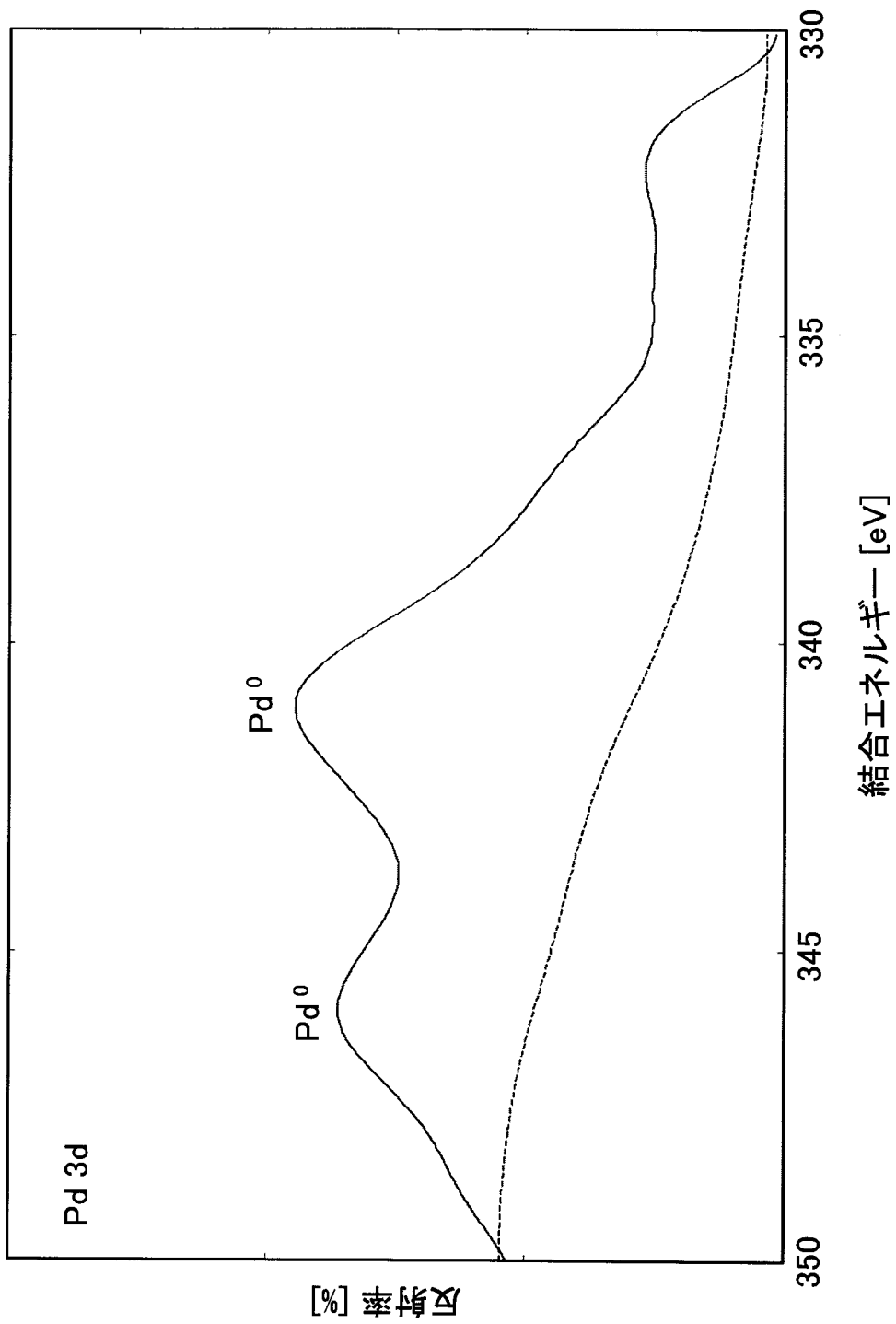
[図4]



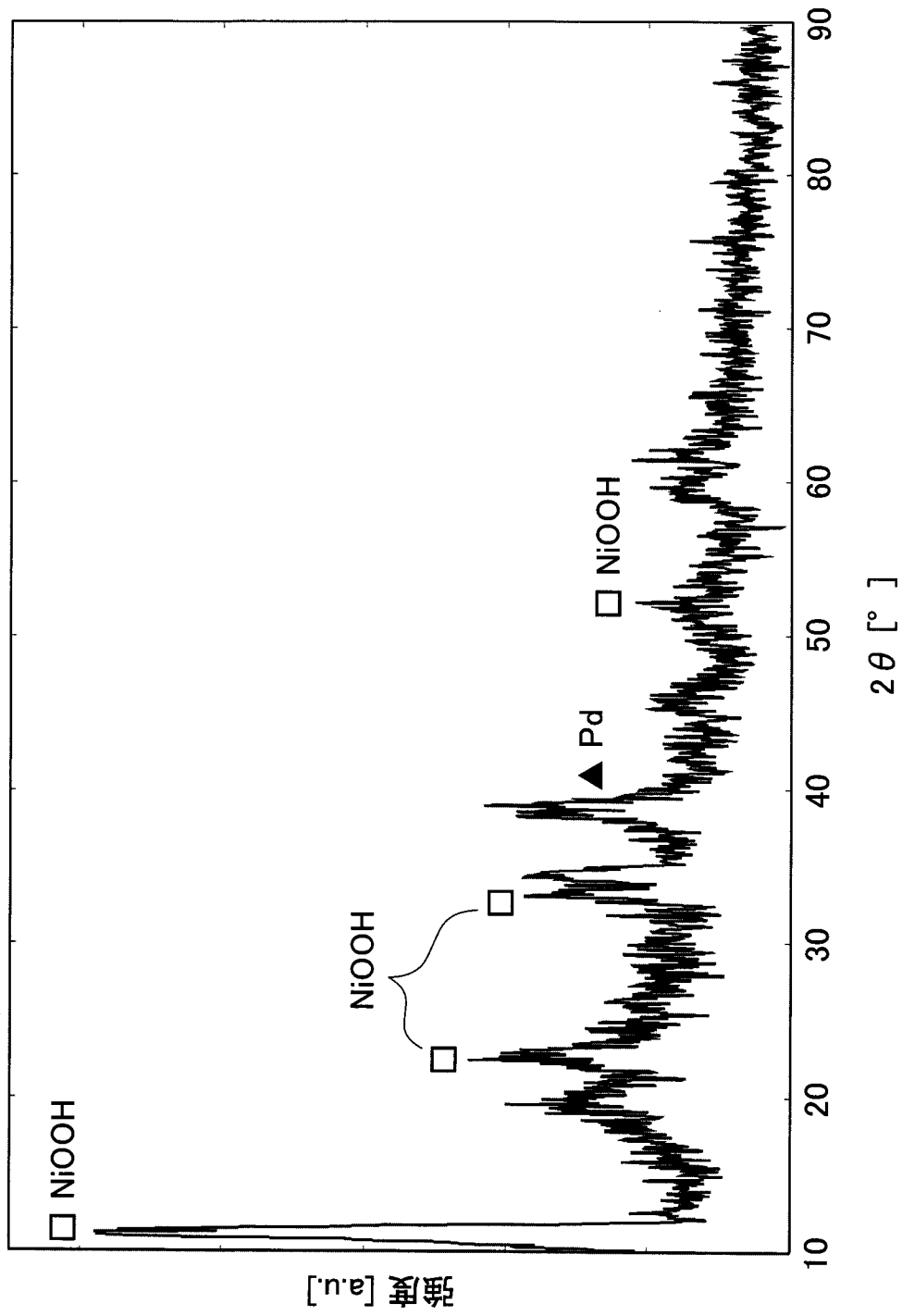
[図5]



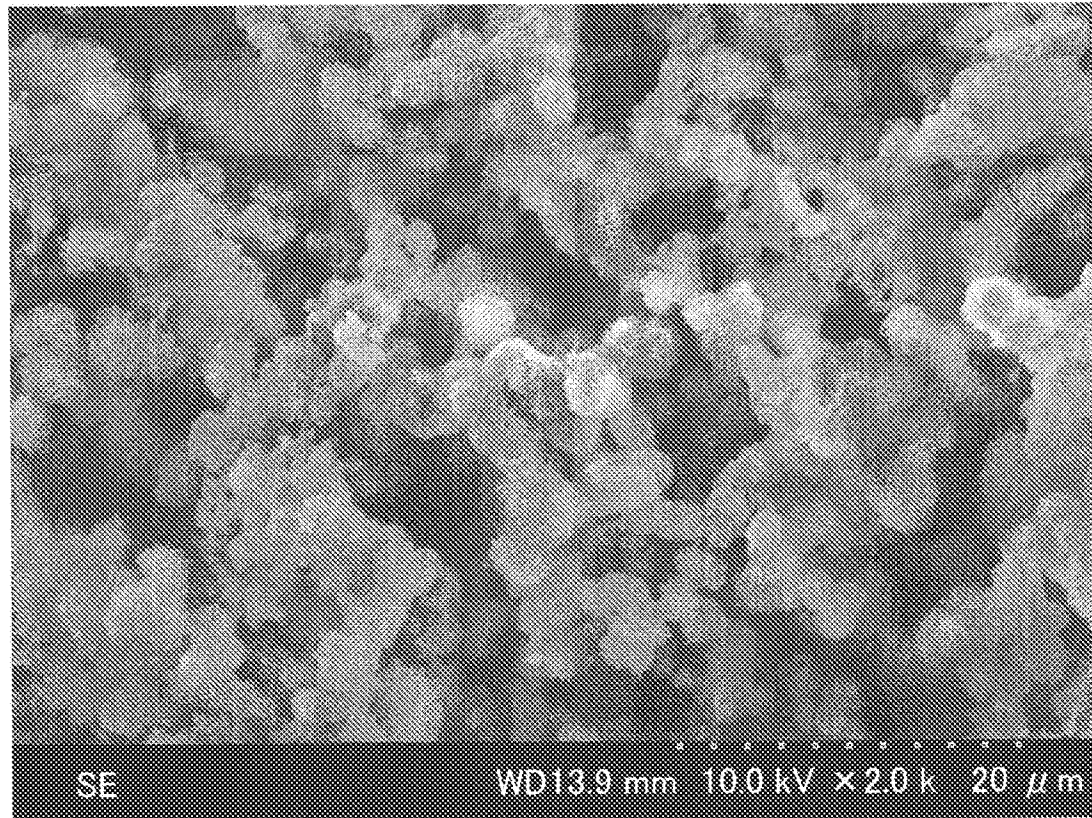
[図6]



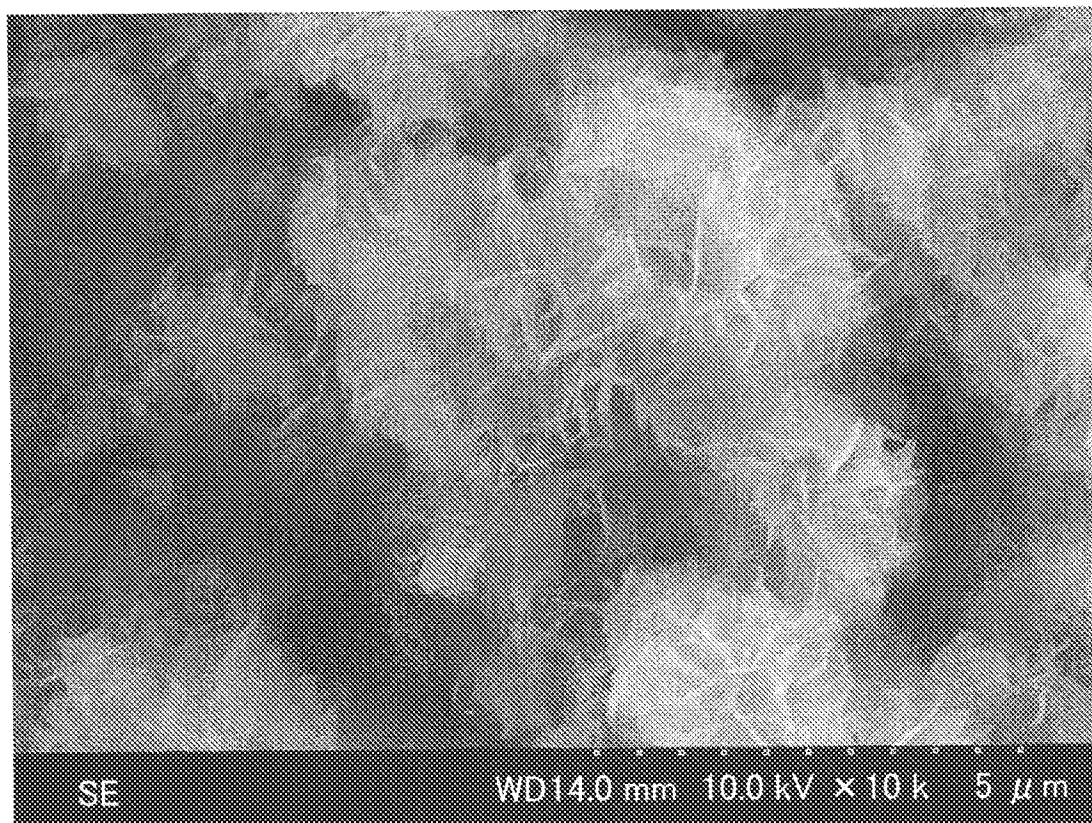
[図7]



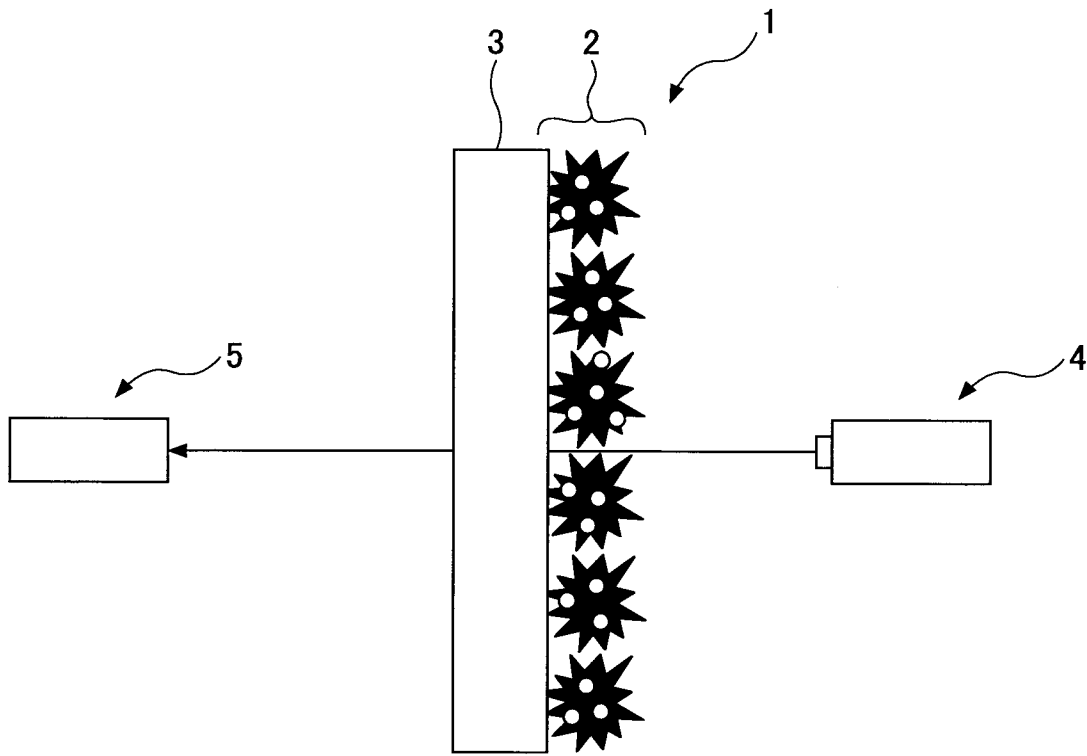
[図8]



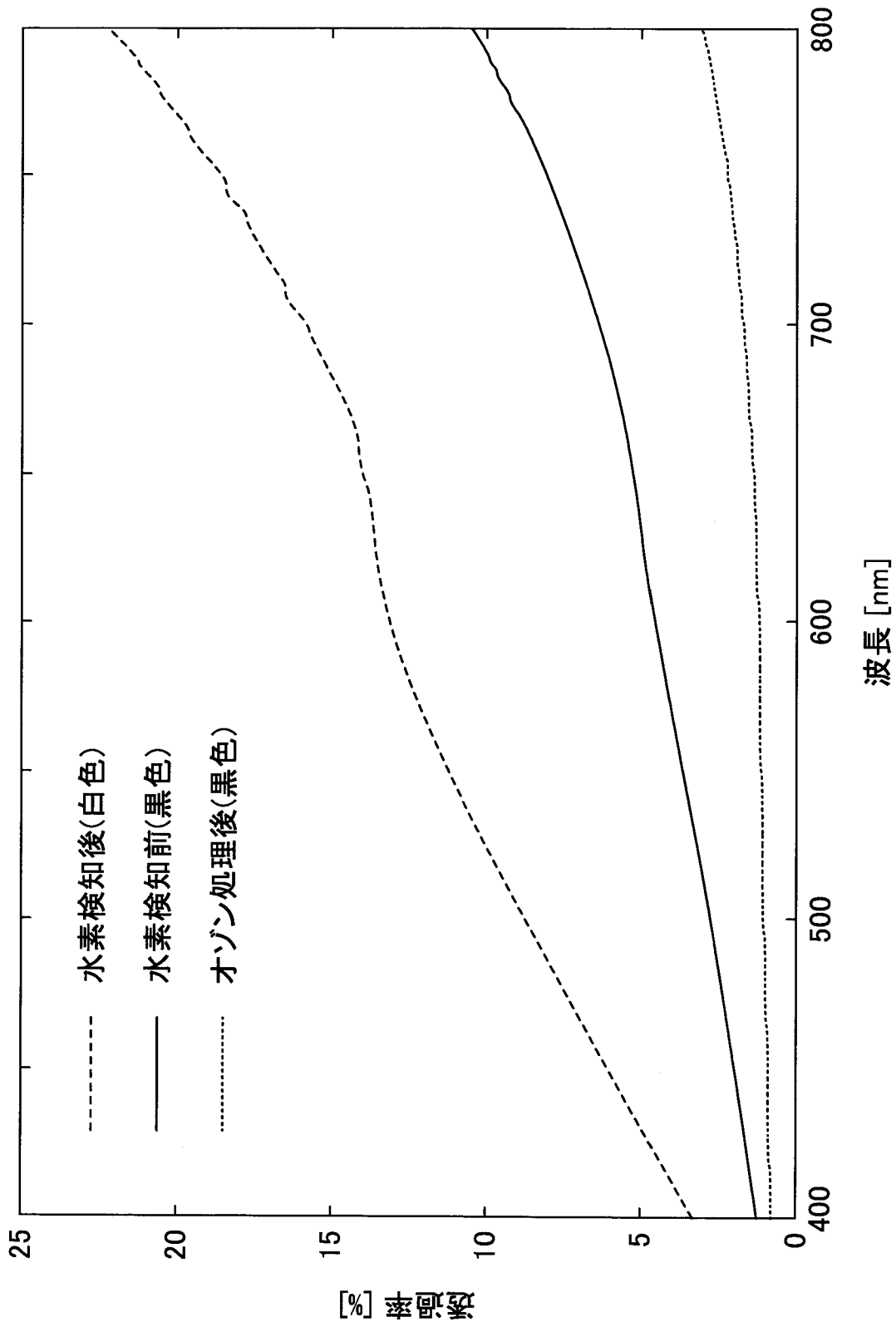
[図9]



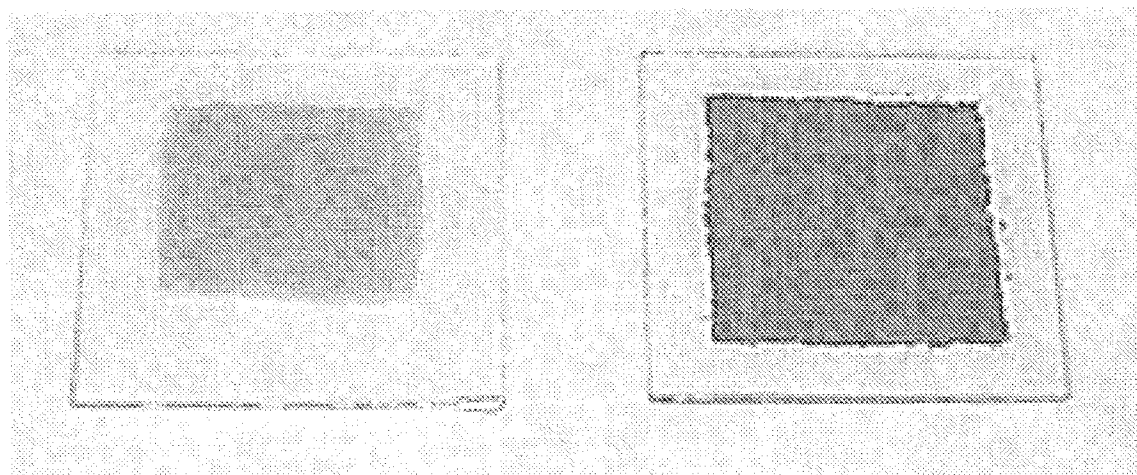
[図10]



[図11]



[図12]



(a)

(b)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/087581

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
G01N21/75(2006.01)i, G01N21/77(2006.01)i, G01N21/78(2006.01)i, G01N31/00(2006.01)i

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)  
G01N21/75-G01N21/83, G01N27/12, G01N31/00-G01N31/22, B82Y5/00-B82Y99/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JSTPlus(JDreamIII), CPlus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN), Science Direct, CiNii, ACS PUBLICATIONS, Scitation, nature.com, SCIENCE

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-112359 A (Figaro Engineering Inc.), 09 June 2011 (09.06.2011), paragraphs [0012], [0017], [0022], [0023], [0030] to [0032]; fig. 3, 9, 10 to 14 (Family: none)	1-5
A	JP 60-039536 A (Hochiki Corp.), 01 March 1985 (01.03.1985), specification, page 2, upper left column, line 10 to lower right column, line 2; fig. 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2004-053540 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 19 February 2004 (19.02.2004), paragraphs [0020] to [0027]; fig. 3 (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 February 2017 (13.02.17)	Date of mailing of the international search report 28 February 2017 (28.02.17)
--	---

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/JP2016/087581

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2016-024001 A (Tohoku University), 08 February 2016 (08.02.2016), paragraphs [0023] to [0031] (Family: none)	1-5
T	Fabrication of nickel oxyhydroxide/palladium (NiOOH/Pd) thin films for gasochromic application, Journal of Materials Chemistry C, 2016.05.04, No. 23, Vol. 4, pp. 5390-5397	1-5
T	Fabrication of nickel oxyhydroxide/palladium (NiOOH/Pd) nanocomposite for gasochromic application, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2017.01.20	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N21/75(2006.01)i, G01N21/77(2006.01)i, G01N21/78(2006.01)i, G01N31/00(2006.01)i

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. G01N21/75-G01N21/83, G01N27/12, G01N31/00-G01N31/22, B82Y5/00-B82Y99/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 (JDreamIII), Cplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN), Science Direct  
 CiNii, ACS PUBLICATIONS, Scitation, nature.com, SCIENCE

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 2011-112359 A (フィガロ技研株式会社) 2011.06.09, [0012], [0017], [0022], [0023], [0030] - [0032], 図3、図9、図10-図14 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 60-039536 A (ホーチキ株式会社) 1985.03.01, 明細書第2頁左上欄10行目-右下欄2行目、図1 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-053540 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2004.02.19, [0020] - [0027], 図3 (ファミリーなし)	1-5

☑ 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

13.02.2017

国際調査報告の発送日

28.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

横尾 雅一

2W

8353

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

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
P, A	JP 2016-024001 A (国立大学法人東北大学) 2016.02.08, [0023] - [0031] (ファミリーなし)	1-5
T	Fabrication of nickel oxyhydroxide/palladium (NiOOH/Pd) thin films for gasochromic application, Journal of Materials Chemistry C, 2016.05.04, No. 23, Vol. 4, pp. 5390-5397	1-5
T	Fabrication of nickel oxyhydroxide/palladium (NiOOH/Pd) nanocomposite for gasochromic application, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2017.01.20	1-5