

(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
2018年7月5日(05.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/124193 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 27/049 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
B01J 27/051 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/046946

(22) 国際出願日: 2017年12月27日(27.12.2017)

(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 2016-253406 2016年12月27日(27.12.2016) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 今井 卓也 (IMAI Takuya); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工

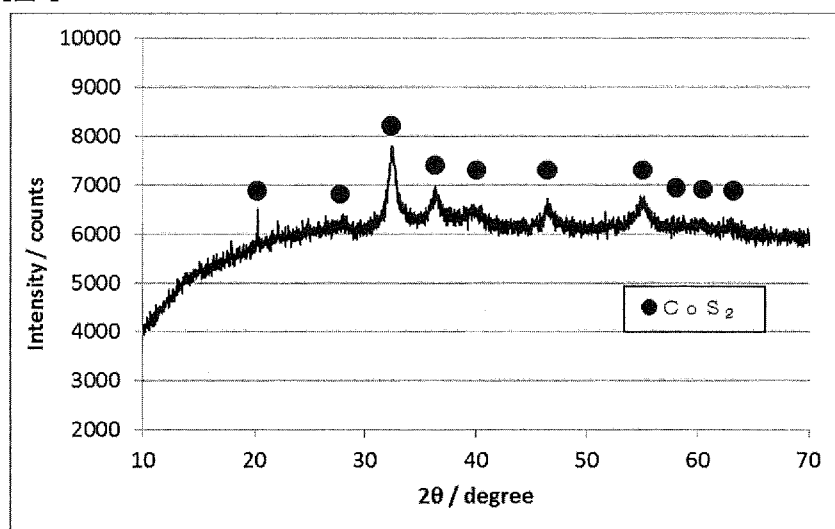
株式会社内 Tokyo (JP). 古谷 和男 (FURUYA Kazuo); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 李建燦 (LEE Kunchan); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 坂口 俊 (SAKAGUCHI Suguru); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 奥野 好成 (OKUNO Yoshishige); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(54) Title: OXYGEN REDUCTION CATALYST, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 酸素還元触媒、膜電極接合体及び燃料電池

[図1]



(57) Abstract: The present invention is an oxygen reduction catalyst containing, as constituent elements, cobalt, sulfur, and a transition metal element M that is at least one element selected from a group consisting of chromium and molybdenum, the presence of the cubic crystal structure of the cobalt disulfide being confirmed in a powder X-ray diffraction measurement, and the molar ratio between the transition metal element M and the cobalt (M/cobalt) being 5/95 to 15/85. This oxygen reduction catalyst is highly active, highly durable, and can be a substitute for platinum. Specifically, this oxygen reduction catalyst has high durability in a PEFC operating environment and can achieve: suppression of the Co elution rate in an acidic atmosphere; and a high retention rate of an oxygen reduction potential before and after an acid immersion test.



(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、コバルトと、硫黄と、クロムおよびモリブデンからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である遷移金属元素Mとを構成元素として含み、粉末X線回折測定において二硫化コバルトの立方晶の結晶構造を有することが確認され、遷移金属元素Mとコバルトとのモル比(M/コバルト)が5/95~15/85である酸素還元触媒である。本発明の酸素還元触媒は、活性が高く、かつ高い耐久性を有し、白金の代替となり得る酸素還元触媒である。具体的には、本発明の酸素還元触媒は、PEFCの作動環境下において高い耐久性を有し、酸性雰囲気でのCo溶出率の抑制、酸浸漬試験前後での酸素還元電位の高い保持率を実現できる。

明 細 書

発明の名称：酸素還元触媒、膜電極接合体及び燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、酸素還元触媒、膜電極接合体及び燃料電池に関し、詳しくは、白金の代替となる二硫化コバルトを含有する酸素還元触媒、ならびに、それを用いた膜電極接合体及び燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子型燃料電池（PEFC）は、固体高分子電解質をアノードとカソードとで挟み、アノードに燃料を、カソードに酸素または空気をそれぞれ供給し、カソードにおいて酸素が還元されることで電気を取り出す形式を有する燃料電池である。燃料には水素またはメタノールなどが主として用いられる。従来、PEFCの反応速度を高め、またPEFCのエネルギー変換効率を高めるために、燃料電池のカソード表面やアノード表面には、触媒を含む層が設けられている。この触媒としては、一般的に貴金属が用いられており、貴金属の中でも活性が高い白金が主として用いられる。

[0003] PEFCの用途拡大に向けては、触媒の低コスト化の試み、とりわけカソードに用いられる酸素還元触媒を非白金化して安価な酸素還元触媒を得る試みがなされている。

一方、PEFCのカソードは強酸性かつ酸化性雰囲気中に置かれ、さらに作動時には電位が高いことから、PEFCの作動環境下において安定な触媒材料は非常に限られる。かかる環境においては、貴金属の中で特に安定な白金を触媒に用いた場合であっても、長期的な使用によりカソード触媒が酸化されて失活したり、溶解脱落を起こしたりして、活性が低下してしまうことが知られている。このことから、PEFCの発電性能を維持する点でも、カソード触媒に多量の貴金属を使用する必要があり、コスト面および資源面の双方において大きな課題となっている。

[0004] 以上のことから、触媒活性が高く、なおかつPEFCの作動環境下におい

て高い耐久性を有する非白金系の酸素還元触媒が求められていた。

金属硫化物は、バンドギャップが小さく、金属並みの導電性を示すことから、光触媒や酸化還元反応に関わる電極触媒として用いられている。その中でも、硫化コバルトは、金属硫化物触媒の酸素還元触媒能を利用して、燃料電池の電極触媒に使用することも可能であることが知られている。しかし、その一方で、硫化コバルトは、その耐久性が問題視されていた。

[0005] 特許文献1では、第4～8族の遷移金属2種類と硫黄を真空焼成することで、遷移金属二硫化物結晶層に触媒活性金属がインターカレートした層状の金属硫化物を作製し、ある特定の組成において比抵抗の小さい白金フリー燃料電池触媒を報告している。

[0006] 特許文献2は、硫化ルテニウムにモリブデンを添加することで、硫化ルテニウム単独よりも硫黄が脱離しにくくなり、より高い耐久性を有する触媒の製造が可能であることを報告している。

[0007] 非特許文献1は、チオスピネル化合物 Co_3S_4 に遷移金属元素がドーピングされた触媒の酸素還元挙動について報告している。

特許文献1記載の NbS_2 をはじめとする層状化合物は酸化安定性が低いことが知られており、耐久性が求められる燃料電池触媒として好ましくない。また、特許文献1では、固相法で触媒を作製しているので、得られる触媒は比表面積が小さく、高出力が求められる燃料電池触媒として好ましくない。

[0008] 特許文献2では、貴金属であるRuを触媒に使用しており、コストの面で好ましくない。

非特許文献1に記載の Co_3S_4 は、そもそも CoS_2 よりも酸素還元能が低い。さらに、CrおよびMoの遷移金属元素がドーピングされた触媒の酸素還元能はむしろ低下していることが記載されている。また非特許文献1では、 CoS_2 に遷移金属元素がドーピングされた触媒については記載も示唆もない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2005-317288号公報

特許文献2：特開2009-43618号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：Electrochimica Acta 1975, 20, 111-117

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は前述のような従来技術の下、触媒活性が高く、かつ高い耐久性を有し、白金の代替となり得る酸素還元触媒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

[0012] 本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、コバルトと、硫黄と、クロムおよびモリブデンからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である遷移金属元素Mとを構成元素として含む、特定の結晶構造を有し、遷移金属元素Mとコバルトとのモル比が特定の範囲である触媒が、活性が高く、かつ高い耐久性を有し、白金の代替となり得る酸素還元触媒であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 本発明は、例えば以下の〔1〕～〔5〕に関する。

〔1〕

コバルトと、硫黄と、クロムおよびモリブデンからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である遷移金属元素Mとを構成元素として含み、粉末X線回折測定において二硫化コバルトの立方晶の結晶構造を有することが確認され、遷移金属元素Mとコバルトとのモル比（M／コバルト）が5／95～15／85である酸素還元触媒。

[0014] 〔2〕

二硫化コバルトの立方晶の結晶含有率が80％以上である前記〔1〕に記載の酸素還元触媒。

[0015] 〔3〕

前記〔1〕または〔2〕に記載の酸素還元触媒を含む触媒層を有する電極

。

[0016] [4]

カソードとアノードとの間に高分子電解質膜を配置した膜電極接合体において、前記[3]に記載の電極を前記カソード及び／又はアノードとして用いた、膜電極接合体。

[0017] [5]

前記[4]に記載の膜電極接合体を備える燃料電池。

発明の効果

[0018] 本発明の酸素還元触媒は、活性が高く、かつ高い耐久性を有し、白金の代替となり得る酸素還元触媒である。具体的には、本発明の酸素還元触媒は、高い電極電位を有し、PEFCの作動環境下において高い耐久性を有し、酸性雰囲気でのCr溶出率の抑制および酸浸漬試験前後での酸素還元電位の高い保持率を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]酸素還元触媒(1)のX線回折スペクトルを示す。●印は立方晶のCrS₂のピークを示す。

[図2]酸素還元触媒(11)のX線回折スペクトルを示す。●印は立方晶のCrS₂のピークを、△印は単斜晶のCrS₂のピークをそれぞれ示す。

[図3]酸素還元触媒(12)のX線回折スペクトルを示す。●印は立方晶のCrS₂のピークを、□印は六方晶のMoS₂のピークをそれぞれ示す。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の酸素還元触媒は、コバルトと、硫黄と、クロムおよびモリブデンからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である遷移金属元素Mとを構成元素として含み、粉末X線回折測定において二硫化コバルトの立方晶の結晶構造を有することが確認され、遷移金属元素Mとコバルトとのモル比(M／コバルト)が5／95～15／85である。

[0021] 本発明の酸素還元触媒は構成元素として、コバルトと、硫黄と、コバルト以外の遷移金属元素Mとを構成元素として含み、前記遷移金属元素Mはクロ

ムおよびモリブデンからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。
すなわち、本発明の酸素還元触媒は、構成元素として少なくとも、コバルト、硫黄およびクロム；コバルト、硫黄およびモリブデン；またはコバルト、硫黄、クロムおよびモリブデンを含む。

[0022] 本発明の酸素還元触媒に含まれる前記遷移金属元素Mのコバルトに対するモル比（M／コバルト）は5／95～15／85であり、7.5／92.5～15／85であることが好ましく、10／90～15／85であることがより好ましい。モル比（M／コバルト）が5／95より小さい場合には、CoやSが脱離しやすく、触媒としての耐久性が十分でない。またモル比（M／コバルト）が15／85より大きい場合には、不活性な遷移金属元素M単独の硫化物が優先して生成し、触媒性能が低下してしまう。

[0023] 本発明の酸素還元触媒が遷移金属元素Mとしてクロムおよびモリブデンの両方を含む場合には、前記モル比はクロムおよびモリブデンの合計のモル比である。コバルト硫化物を構成しない未反応の硫黄が残存すると、酸素還元触媒の耐久性を低くする可能性が有る。よって、未反応の硫黄は後述する製造方法において十分に取り除くことが好ましいが、酸素還元触媒の耐久性を劣下させない程度に未反応の硫黄を含んでいてもよい。

[0024] 本発明の酸素還元触媒が含む硫黄の量は、コバルトと前記遷移金属元素Mの合計に対して1：1.90～1：2.10であり、好ましくは1：1.95～1：2.05（コバルトとMとの合計：硫黄）である。以上の構成元素のモル比は、通常の方法により確認することができる。触媒が含む硫黄の量は、例えば炭素硫黄分析装置E M I A－920V（堀場製作所製）を用いて得ることができる。触媒が含むコバルト等金属の量は、試料を硫酸、硝酸およびフッ酸等を適宜用いて完全に加熱分解し、定容した溶液を作製して元素分析装置V I S T A－P R O（S I I社製）を用いて測定して得ることができる。

[0025] 本発明の酸素還元触媒は、粉末X線回折測定において二硫化コバルトの立方晶の結晶構造を有することが確認される。触媒特性を減じない範囲におい

て他の結晶構造を含んでいても構わないが、粉末X線回折測定において、主として二硫化コバルトの立方晶の結晶構造が確認される。

[0026] 本発明の酸素還元触媒は、二硫化コバルトの立方晶の結晶含有率が好ましくは80%以上である。二硫化コバルトの立方晶の結晶含有率は、より好ましくは90%であり、さらに好ましくは100%である。本願明細書において、二硫化コバルトの立方晶の結晶含有率（以下、「立方晶 CoS_2 含有率」ともいう）とは、X線回折（XRD）測定において確認される金属硫化物の結晶の全量に対する二硫化コバルトの立方晶の結晶の含有量の百分率をいう。この立方晶 CoS_2 含有率は、以下のとおり、XRDスペクトルの回折ピーク強度から求めた値である。

[0027] 酸素還元触媒のXRDスペクトルにおいて確認される二硫化コバルトの立方晶の結晶を含むすべての金属硫化物の結晶について、帰属されるピークのうち最も強い回折強度のピーク強度を結晶ごとにそれぞれ求める。そして、二硫化コバルトの立方晶の結晶のピーク強度を分子とし、二硫化コバルトの立方晶の結晶を含むすべての金属硫化物結晶のピーク強度の和を分母として比をとって100倍した強度比率（%）を立方晶 CoS_2 含有率とする。

[0028] 一例としてXRDスペクトルにおいて二硫化コバルトの立方晶の結晶、硫化クロムの単斜晶の結晶および硫化モリブデンの六方晶の結晶が確認される場合には、二硫化コバルトの立方晶の結晶に帰属されるピークのうちの最も強い回折強度のピークの高さ（ H_a ）、硫化クロムの単斜晶の結晶に帰属されるピークのうちの最も強い回折強度のピーク高さ（ H_b ）、および硫化モリブデンの六方晶の結晶に帰属されるピークのうちの最も強い回折強度のピークの高さ（ H_c ）を、各ピークの頂点の高さからそれぞれのベースラインの高さを差し引くことにより求めて、以下の計算式により酸素還元触媒中における二硫化コバルトの立方晶の結晶含有率（立方晶 CoS_2 含有率）を求める。

$$\text{立方晶 } \text{CoS}_2 \text{ 含有率 (\%)} = [H_a / (H_a + H_b + H_c)] \times 100$$

一般式としては、二硫化コバルトの立方晶の結晶を含むすべての金属硫化

物の結晶のピーク強度の和を ΣH_s とすると次のように表される。

$$\text{立方晶CoS}_2\text{含有率 (\%)} = [H_a / \Sigma H_s] \times 100$$

酸素還元触媒中において、例えば、 CrS_2 の単斜晶の結晶構造や MoS_2 の六方晶等の結晶構造が存在して、立方晶 CoS_2 含有率が80%より小さい場合、後述する比較例に示すように酸素還元触媒の酸素還元特性のいずれかまたは両方が低く、好ましくない。

[0029] X線回折測定装置としては、例えばスペクトリス株式会社製パナリティカルMPD等を用いることができる。測定条件としては、例えば、X線出力（ $\text{Cu-K}\alpha$ ）：45 kV、180 mA、走査軸： $\theta/2\theta$ 、測定範囲（ 2θ ）： $10^\circ \sim 90^\circ$ 、測定モード：FT、読込幅： 0.02° 、サンプリング時間：0.70秒、DS、SS、RS： 0.5° 、 0.5° 、 0.15 mm 、ゴニオメーター半径：185 mmを挙げることができる。

[0030] 粉末X線回折測定において、リファレンスコード01-070-2865の結晶情報にある $2\theta = 32.4^\circ$ 、 36.3° 、 39.9° 、 46.4° および 55.1° に相当する回折ピークが観測されたとき、触媒が二硫化コバルトの立方晶の結晶構造を有することが確認される。これらのピークは、触媒が構成元素として含むクロムの量に相関をもって高角にシフトし、モリブデンの量に相関をもって低角にシフトし、クロムおよびモリブデンの両方を含む場合にはそれぞれのシフトの量が相殺された結果の分だけ高角または低角にシフトする。

[0031] 本発明の酸素還元触媒は、構成元素として、コバルトおよび硫黄以外にクロムおよび／またはモリブデンを含むことにより、クロムおよびモリブデン以外の遷移金属元素、たとえばタングステン等を含む触媒に比較して、高い触媒活性を発現することができる。

[0032] <酸素還元触媒の製造方法>

本発明の酸素還元触媒は、金属硫化物の合成と該金属硫化物のアニール処理とによって製造することができる。

[0033] （金属硫化物の合成）

コバルト化合物および遷移金属元素Mの化合物を硫黄源と反応させて金属硫化物を合成する。

コバルト化合物としては、反応中に分解してコバルトを生成するものであれば特に制限はないが、簡便性を考えて、コバルトのカルボニル化合物を用いることが好ましい。具体的には、オクタカルボニルニコバルト等が好適に使用される。遷移金属元素Mの化合物もクロム、モリブデンを生成するものであれば特に制限はないが、簡便性を考えて、遷移金属元素Mのカルボニル化合物を用いることが好ましい。具体的には、ヘキサカルボニルクロム、ヘキサカルボニルモリブデン等が好適に使用される。

[0034] コバルト化合物および遷移金属元素Mの化合物の使用量は、コバルトに対する遷移金属元素Mのモル比（M／コバルト）が5／95～15／85となる量である。コバルトと前記遷移金属元素Mとの合計に対する硫黄のモル比は、仕込み量のモル比がほぼそのまま得られる酸素還元触媒におけるモル比になる。

[0035] 硫黄源としては、硫黄粉が好ましい。仕込時の、遷移金属化合物に含まれる遷移金属元素M全量に対する硫黄のモル比（硫黄／M）としては、2～10の範囲であることが好ましく、4～10の範囲であることがより好ましい。前記モル比が2より小さい場合には、二硫化コバルトではなく、硫黄比率の低い Co_9S_8 、 CoS 等の組成を有する酸素還元能の低いコバルト硫化物が生成されるので、得られる触媒の性能が低下してしまう。また前記モル比が10より大きい場合には、未反応の硫黄が除去しきれずに残存してしまい、得られる触媒の耐久性を低くする可能性が有る。

[0036] コバルト化合物および遷移金属元素Mの化合物と硫黄源との反応は、たとえば、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気、p-キシレン等の溶媒を用いて、溶媒の沸点未満に加温して還流下8～30時間行えばよい。得られた金属硫化物の粉体は、未反応の硫黄が残存しないよう沸点未満に加温したp-キシレン等の溶媒を用いて十分に取り除くことが好ましい。

[0037] （金属硫化物のアニール処理）

上記工程で製造された金属硫化物をアニール処理する。

アニール処理時の雰囲気は不活性雰囲気であれば良く、窒素ガスまたはアルゴンガス雰囲気であることが好ましい。

[0038] 前記アニール処理の温度は、通常300～500℃であり、好ましくは350～450℃である。アニール処理温度が500℃より高いと、硫黄が脱離しやすくなり、二硫化コバルト (CoS_2) から酸素還元能の劣る六方晶を含む多形の硫化コバルト (CoS) へ転移してしまう。また得られる酸素還元触媒の粒子相互間においての焼結、粒子成長が起こり、触媒の比表面積が小さくなるので、触媒性能が劣る場合がある。一方、アニール処理温度が300℃よりも低いと、十分な結晶性が得られないので、耐久性の高い酸素還元触媒を得ることが困難になる。

[0039] アニール処理の時間は、通常1～8時間、好ましくは2～6時間である。金属硫化物に未反応の硫黄が含まれている場合、アニール処理の際に昇華してアニール装置の石英管の内側に付着することがある。前述の合成工程において除去しきれなかった未反応の硫黄を、アニール処理の際に除去することもできる。

[0040] <触媒層>

前記酸素還元触媒から触媒層、例えば燃料電池用触媒層を製造することができる。

前記触媒層の触媒成分としては、本願発明の酸素還元触媒からなることが好ましい。触媒成分としては、本願発明の酸素還元触媒以外の助触媒があってもかまわないが、特に必要ではない。

[0041] 燃料電池用触媒層は、前記酸素還元触媒と高分子電解質とを含む。前記触媒層中における電気抵抗をより低減させるために、電子伝導性粒子をさらに前記触媒層中に含ませてもよい。

[0042] 電子伝導性粒子の材質としては、炭素、導電性高分子、導電性セラミックス、金属または酸化タングステンもしくは酸化イリジウムなどの導電性無機酸化物が挙げられ、それらを1種単独または組み合わせて用いることができ

る。特に、炭素からなる電子伝導性粒子は比表面積が大きいいため、また、安価に小粒径のものを入手しやすく、耐薬品性に優れるため、炭素単独または炭素とその他の電子伝導性粒子との混合物が好ましい。

[0043] 炭素としては、カーボンブラック、グラファイト、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、多孔体カーボン、グラフェンなどが挙げられる。炭素からなる電子伝導性粒子の粒径は、小さすぎると電子伝導パスが形成されにくくなり、また大きすぎると燃料電池用触媒層のガス拡散性の低下や触媒の利用率の低下が起こる傾向があるため、好ましくは10～1000nmであり、より好ましくは10～100nmである。

[0044] 電子伝導性粒子が炭素からなる場合、前記酸素還元触媒と電子伝導性粒子との質量比（触媒：電子伝導性粒子）は、好ましくは1：1～100：1である。

前記燃料電池用触媒層は、通常、高分子電解質を含む。前記高分子電解質としては、燃料電池用触媒層において一般的に用いられているものであれば特に限定されない。具体的には、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体（例えば、ナフィオン（NAFION（登録商標）））、スルホン酸基を有する炭化水素系高分子化合物、リン酸などの無機酸をドーピングさせた高分子化合物、一部がプロトン伝導性の官能基で置換された有機／無機ハイブリッドポリマー、高分子マトリックスにリン酸溶液や硫酸溶液を含浸させたプロトン伝導体などが挙げられる。これらの中でも、ナフィオン（NAFION（登録商標））が好ましい。前記燃料電池用触媒層を形成する際のナフィオン（NAFION（登録商標））の供給源としては、5%ナフィオン（NAFION（登録商標））溶液（DE521、デュポン社製）などが挙げられる。

[0045] 燃料電池用触媒層の形成方法としては、特に制限はないが、たとえば、前述の燃料電池触媒層の構成材料を溶媒に分散した懸濁液を、後述する電解質膜またはガス拡散層に塗布する方法が挙げられる。前記塗布する方法として

は、ディッピング法、スクリーン印刷法、ロールコーティング法、スプレー法、バーコーター塗布法などが挙げられる。また、前述の燃料電池触媒層の構成材料を溶媒に分散した懸濁液を、塗布法により基材に燃料電池用触媒層を形成した後、転写法で電解質膜に燃料電池用触媒層を形成する方法が挙げられる。

[0046] <電極>

本発明の電極は、前記燃料電池用触媒層を有し、通常ガス拡散層を備える。以下、アノード触媒層を含む電極をアノードと、カソード触媒層を含む電極をカソードと呼ぶ。

[0047] ガス拡散層とは、多孔質で、ガスの拡散を補助する層である。ガス拡散層としては、電子伝導性を有し、ガスの拡散性が高く、耐食性の高いものであれば何であっても構わないが、一般的にはカーボンペーパー、カーボンクロスなどの炭素系多孔質材料が用いられる。

[0048] <膜電極接合体>

本発明の膜電極接合体は、カソードとアノードと、前記カソードおよびアノードの間に配置された高分子電解質膜とで構成され、前記カソード及び／またはアノードが前記電極である。本発明の触媒は酸素還元能が高いので、カソードとして用いることが好ましい。また、前記膜電極接合体は、ガス拡散層を有していてもよい。

[0049] 高分子電解質膜としては、例えば、パーフルオロスルホン酸系高分子を用いた高分子電解質膜または炭化水素系高分子を用いた高分子電解質膜などが一般的に用いられるが、高分子微多孔膜に液体電解質を含浸させた膜または多孔質体に高分子電解質を充填させた膜などを用いてもよい。

[0050] 前記膜電極接合体は、電解質膜および／またはガス拡散層に前記燃料電池用触媒層を形成後、カソード触媒層およびアノード触媒層を内側として電解質膜の両面をガス拡散層で挟み、例えばホットプレスすることで得ることができる。

[0051] <燃料電池>

本発明の燃料電池は、前記膜電極接合体を備える。前記燃料電池としては、熔融炭酸塩型（MFC）、リン酸型（PAFC）、固体酸化物型（SOFC）、固体高分子型（PEFC）等を挙げることができる。中でも、前記膜電極接合体は、固体高分子型燃料電池に使用することが好ましく、燃料として水素やメタノール等を用いることができる。

[0052] 前記酸素還元触媒は、PEFCの作動環境下において高い耐久性を有するので、前記酸素還元触媒を有する本発明のPEFCは、作動環境下において高い耐久性を有する。

実施例

[0053] 以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[実施例 1]

(1) 触媒作製工程

硫黄粉（和光純薬工業社製）0.654 g、p-キシレン（和光純薬工業社製）150 mLを秤量し、四つ口フラスコに入れ、110℃に保って窒素ガス雰囲気下で30分間還流を行った。室温に冷却後、オクタカルボニルニコバルト（和光純薬工業社製）0.679 g、ヘキサカルボニルクロム（和光純薬工業社製）0.04 gを秤量し、四つ口フラスコに添加した。再度、110℃に保って窒素ガス雰囲気下で24時間還流を行った。室温に冷却後、エタノール（和光純薬工業社製）を用いて、ろ過洗浄を行い、真空乾燥機にて6時間乾燥させ、粉体を得た。

[0054] 次に石英管状炉を用いて粉体を窒素ガス気流下（ガス流量100 mL／分）に置いて、昇温速度10℃／分で室温から400℃まで昇温し、400℃で2時間焼成してアニール処理を行うことで、酸素還元触媒（1）を得た。

[0055] 酸素還元触媒（1）に含有されるコバルトとクロムとの合計量100モル％に対するコバルトおよびクロムのそれぞれのモル比（mol％）を表1に示す。このモル比は、用いた原材料の仕込量から計算して求めた。

[0056] (2) 電気化学測定

(触媒電極作製)

酸素還元触媒の酸素還元活性測定は次のように行った。得られた酸素還元触媒(1) 15 mg、2-プロパノール 1.0 mL、イオン交換水 1.0 mL 及びナフィオン (NAFION (登録商標)、5%ナフィオン水溶液、和光純薬工業社製) 62 μ L を含む溶液を超音波で攪拌、懸濁して混合した。この混合物 20 μ L をグラッシーカーボン電極 (東海カーボン社製、直径: 5.2 mm) に塗布し、70°C で 1 時間乾燥し、触媒活性測定の触媒電極を得た。

[0057] (触媒活性測定)

酸素還元触媒(1)の酸素還元活性触媒能の電気化学測定は、次のように行った。作製した触媒電極を、酸素ガス雰囲気及び窒素ガス雰囲気、0.5 mol/dm³の硫酸水溶液中、30°C、5 mV/秒の電位走査速度で分極し、電流-電位曲線を測定した。その際、同濃度の硫酸水溶液中での可逆水素電極を参照電極とした。

[0058] 前記電気化学測定の結果より、酸素ガス雰囲気での還元電流から窒素ガス雰囲気での還元電流を引いて得られた電流-電位曲線から 10 μ A における電極電位を得て、この電極電位により酸素還元触媒(1)の酸素還元触媒能を評価した。この電極電位を表 1 に示す。

[0059] (酸浸漬試験)

触媒活性測定後の電極を 0.5 mol/dm³の硫酸水溶液中に、80°C で 8 時間浸漬した。その後、触媒活性測定と同操作により 10 μ A における電極電位を得た。触媒電極の酸浸漬試験前の 10 μ A における電極電位に対する酸浸漬試験後の 10 μ A における電極電位の比率(%)を保持率とし、この保持率を耐久性の指標として用いた。電極電位の保持率を表 1 に示す。

[0060] (3) 粉末 X 線回折測定

スペクトリス株式会社製パナリティカル MPD を用いて、試料の粉末 X 線回折測定を行った。X 線回折測定条件としては、Cu-K α 線の 45 kW を用いて回折角 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ の測定範囲で測定を行い、酸素還元触媒(

1) の結晶構造を決定した。XRDスペクトルのピークから、酸素還元触媒(1)の結晶構造は立方晶の CoS_2 と同定された。他の結晶の存在を示すピークはみられなかった。

[0061] 得られたXRDスペクトルについて、装置付属の解析ソフト「High Score Plus」を用いてベースライン補正を行って、ピークの高さからベースライン高さを差し引いた。ベースライン補正の条件は、粒状度：30、ベンディングファクタ：4とし、自動設定で行った。前述の通り立方晶 CoS_2 含有率を求めたところ、酸素還元触媒(1)の立方晶 CoS_2 含有率は100%であった。得られたXRDスペクトルを図1に示す。

[0062] (4) 触媒の酸溶出試験

酸素還元触媒(1) 0.01 gを0.5 mol/dm³の硫酸水溶液100 mL中に加え、80℃で8時間攪拌した。攪拌終了後、得られた溶液を分取し、日立ハイテクサイエンス製Vita-Proを用いて、ICP-AES法にてコバルト溶出率を算出した。コバルト溶出率は、硫酸水溶液に加えられる前に酸素還元触媒(1)に含有されていたコバルト量に対する、攪拌終了後の硫酸水溶液に含有されていたコバルト量の比率(%)として求めた。その結果を表1に示す。

[0063] [実施例2]

オクタカルボニルニコバルトの量を0.644 gに、ヘキサカルボニルクロムの量を0.08 gに変更した以外は実施例1と同様の方法により、酸素還元触媒(2)を作製した。

[0064] 酸素還元触媒(2)に含有されるコバルトとクロムとの合計量100モル%に対するコバルトおよびクロムのそれぞれのモル比(mol%)を表1に示す。

実施例1と同様に、酸素還元触媒(2)の粉末X線回折測定を行った。図1と同様のピークを示すXRDスペクトルが得られた。酸素還元触媒(2)の結晶構造は立方晶の CoS_2 と同定された。他の結晶の存在を示す回折ピークは見られず、酸素還元触媒(2)の立方晶 CoS_2 含有率は100%であっ

た。

[0065] また、実施例 1 と同様の方法により、電気化学測定による電極電位、酸浸漬試験による電極電位保持率、および酸溶出試験によるコバルト溶出率を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0066] [実施例 3]

オクタカルボニルニコバルトの量を 0.608 g に、ヘキサカルボニルクロムの量を 0.12 g に変更した以外は実施例 1 と同様の方法により、酸素還元触媒 (3) を作製した。

[0067] 酸素還元触媒 (3) に含有されるコバルトとクロムとの合計量 100 モル % に対するコバルトおよびクロムのそれぞれのモル比 (mol %) を表 1 に示す。

実施例 1 と同様に、酸素還元触媒 (3) の粉末 X 線回折測定を行った。図 1 と同様のピークを示す XRD スペクトルが得られた。酸素還元触媒 (3) の結晶構造は立方晶の CoS_2 と同定された。他の結晶の存在を示す回折ピークは見られず、酸素還元触媒 (3) の立方晶 CoS_2 含有率は 100 % であった。

[0068] また、実施例 1 と同様の方法により、電気化学測定による電極電位、酸浸漬試験による電極電位保持率、および酸溶出試験によるコバルト溶出率を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0069] [実施例 4]

ヘキサカルボニルクロム 0.04 g をヘキサカルボニルモリブデン (和光純薬工業社製) 0.049 g に変更した以外は実施例 1 と同様の方法により、酸素還元触媒 (4) を作製した。

[0070] 酸素還元触媒 (4) に含有されるコバルトとモリブデンとの合計量 100 モル % に対するコバルトおよびモリブデンのそれぞれのモル比 (mol %) を表 1 に示す。

実施例 1 と同様に、酸素還元触媒 (4) の粉末 X 線回折測定を行った。図 1 と同様のピークを示す XRD スペクトルが得られた。酸素還元触媒 (4)

の結晶構造は立方晶の CoS_2 と同定された。他の結晶の存在を示す回折ピークは見られず、酸素還元触媒（４）の立方晶 CoS_2 含有率は１００％であった。

[0071] また、実施例１と同様の方法により、電気化学測定による電極電位、酸浸漬試験による電極電位保持率、および酸溶出試験によるコバルト溶出率を測定した。その結果を表１に示す。

[0072] [実施例５]

ヘキサカルボニルクロム０．０８ｇをヘキサカルボニルモリブデン０．０９８ｇに変更した以外は実施例２と同様の方法により、酸素還元触媒（５）を作製した。

[0073] 酸素還元触媒（５）に含有されるコバルトとモリブデンとの合計量１００モル％に対するコバルトおよびモリブデンのそれぞれのモル比（mol％）を表１に示す。

実施例１と同様に、酸素還元触媒（５）の粉末Ｘ線回折測定を行った。図１と同様のピークを示すＸＲＤスペクトルが得られた。酸素還元触媒（５）の結晶構造は立方晶の CoS_2 と同定された。他の結晶の存在を示す回折ピークは見られず、酸素還元触媒（５）の立方晶 CoS_2 含有率は１００％であった。

[0074] また、実施例１と同様の方法により、電気化学測定による電極電位、酸浸漬試験による電極電位保持率、および酸溶出試験によるコバルト溶出率を測定した。その結果を表１に示す。

[0075] [実施例６]

ヘキサカルボニルクロム０．１２ｇをヘキサカルボニルモリブデン０．１４７ｇに変更した以外は実施例３と同様の方法により、酸素還元触媒（６）を作製した。

[0076] 酸素還元触媒（６）に含有されるコバルトとモリブデンとの合計量１００モル％に対するコバルトおよびモリブデンのそれぞれのモル比（mol％）を表１に示す。

実施例 1 と同様に、酸素還元触媒（6）の粉末 X 線回折測定を行った。図 1 と同様のピークを示す XRD スペクトルが得られた。酸素還元触媒（6）の結晶構造は立方晶の CoS_2 と同定された。他の結晶の存在を示す回折ピークは見られず、酸素還元触媒（6）の立方晶 CoS_2 含有率は 100% であった。

[0077] また、実施例 1 と同様の方法により、電気化学測定による電極電位、酸浸漬試験による電極電位保持率、および酸溶出試験によるコバルト溶出率を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0078] [比較例 1]

金属源としてオクタカルボニルニコバルトのみを 0.715 g 添加した以外は実施例 1 と同様の方法により、酸素還元触媒（7）を作製した。

[0079] 実施例 1 と同様に、酸素還元触媒（7）の粉末 X 線回折測定を行った。図 1 と同様のピークを示す XRD スペクトルが得られた。酸素還元触媒（7）の結晶構造は立方晶の CoS_2 と同定された。他の結晶の存在を示す回折ピークは見られず、酸素還元触媒（7）の立方晶 CoS_2 含有率は 100% であった。

[0080] また、実施例 1 と同様の方法により、電気化学測定による電極電位、酸浸漬試験による電極電位保持率、および酸溶出試験によるコバルト溶出率を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0081] [比較例 2]

ヘキサカルボニルクロム 0.04 g をヘキサカルボニルタングステン（和光純薬工業社製）0.063 g に変更した以外は実施例 1 と同様の方法により、酸素還元触媒（8）を作製した。

[0082] 酸素還元触媒（8）に含有されるコバルトとタングステンとの合計量 100 モル% に対するコバルトおよびタングステンのそれぞれのモル比（mol%）を表 1 に示す。

実施例 1 と同様に、酸素還元触媒（8）の粉末 X 線回折測定を行った。図 1 と同様のピークを示す XRD スペクトルが得られた。酸素還元触媒（8）

の結晶構造は立方晶の CoS_2 と同定された。他の結晶の存在を示す回折ピークは見られず、酸素還元触媒（８）の立方晶 CoS_2 含有率は１００％であった。

[0083] また、実施例１と同様の方法により、電気化学測定による電極電位、酸浸漬試験による電極電位保持率、および酸溶出試験によるコバルト溶出率を測定した。その結果を表１に示す。

[0084] [比較例３]

ヘキサカルボニルクロム０．０８ｇをヘキサカルボニルタングステン０．１２５ｇに変更した以外は実施例２と同様の方法により、酸素還元触媒（９）を作製した。

[0085] 酸素還元触媒（９）に含有されるコバルトとタングステンとの合計量１００モル％に対するコバルトおよびタングステンのそれぞれのモル比（ｍｏｌ％）を表１に示す。

実施例１と同様に、酸素還元触媒（９）の粉末Ｘ線回折測定を行った。図１と同様のピークを示すＸＲＤスペクトルが得られた。酸素還元触媒（９）の結晶構造は立方晶の CoS_2 と同定された。他の結晶の存在を示す回折ピークは見られず、酸素還元触媒（９）の立方晶 CoS_2 含有率は１００％であった。

[0086] また、実施例１と同様の方法により、電気化学測定による電極電位、酸浸漬試験による電極電位保持率、および酸溶出試験によるコバルト溶出率を測定した。その結果を表１に示す。

[0087] [比較例４]

ヘキサカルボニルクロム０．１２ｇをヘキサカルボニルタングステン０．１８８ｇに変更した以外は実施例３と同様の方法により、酸素還元触媒（１０）を作製した。

[0088] 酸素還元触媒（１０）に含有されるコバルトとタングステンとの合計量１００モル％に対するコバルトおよびタングステンのそれぞれのモル比（ｍｏｌ％）を表１に示す。

実施例 1 と同様に、酸素還元触媒 (10) の粉末 X 線回折測定を行った。図 1 と同様のピークを示す XRD スペクトルが得られた。酸素還元触媒 (10) の結晶構造は立方晶の CoS_2 と同定された。他の結晶の存在を示す回折ピークは見られず、酸素還元触媒 (10) の立方晶 CoS_2 含有率は 100% であった。

[0089] また、実施例 1 と同様の方法により、電気化学測定による電極電位、酸浸漬試験による電極電位保持率、および酸溶出試験によるコバルト溶出率を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0090] [比較例 5]

オクタカルボニルニコバルトの量を 0.572 g に、ヘキサカルボニルクロムの量を 0.16 g に変更した以外は実施例 1 と同様の方法により、酸素還元触媒 (11) を作製した。

[0091] 酸素還元触媒 (11) に含有されるコバルトとクロムとの合計量 100 モル%に対するコバルトおよびクロムのそれぞれのモル比 (mol%) を表 1 に示す。

実施例 1 と同様に、酸素還元触媒 (11) の粉末 X 線回折測定を行った。図 1 と同様のピークに加えて、リファレンスコード 01-072-4210 にある 26.3° に単斜晶の CrS_2 に相当する特徴的なピークを示す XRD スペクトルが得られた。得られた XRD スペクトルを図 2 に示す。酸素還元触媒 (11) の立方晶 CoS_2 含有率は 79% であった。

[0092] また、実施例 1 と同様の方法により、電気化学測定による電極電位、酸浸漬試験による電極電位保持率、および酸溶出試験によるコバルト溶出率を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0093] [比較例 6]

オクタカルボニルニコバルトの量を 0.572 g に、ヘキサカルボニルモリブデンの量を 0.196 g に変更した以外は実施例 4 と同様の方法により、酸素還元触媒 (12) を作製した。

[0094] 酸素還元触媒 (12) に含有されるコバルトとモリブデンとの合計量 10

0モル％に対するコバルトおよびモリブデンのそれぞれのモル比（mol％）を表1に示す。

実施例1と同様に、酸素還元触媒（12）の粉末X線回折測定を行った。図1と同様のピークに加えて、やや結晶性が低いもののリファレンスコード98-002-4000にある 14.4° に六方晶の MoS_2 に相当する特徴的なピークを示すXRDスペクトルが得られた。得られたXRDスペクトルを図3に示す。酸素還元触媒（12）の立方晶 CoS_2 含有率は77％であった。

[0095] また、実施例1と同様の方法により、電気化学測定による酸浸漬前後の電極電位、酸浸漬試験による電極電位保持率、および酸溶出試験によるコバルト溶出率を測定した。その結果を表1に示す。

[0096] [表1]

	遷移金属Mとコバルトとのモル比				結晶構造	立方晶 CoS_2 含有率(%)	電極電位 (酸浸漬前) (V)	電極電位 (酸浸漬後) (V)	電極電位 保持率 (%)	コバルト 溶出率 (%)
	Co (mol%)	Cr (mol%)	Mo (mol%)	W (mol%)						
実施例1	95	5			CoS_2 立方晶	100	0.62	0.40	64	40
実施例2	90	10			CoS_2 立方晶	100	0.63	0.43	68	36
実施例3	85	15			CoS_2 立方晶	100	0.62	0.42	68	37
実施例4	95		5		CoS_2 立方晶	100	0.60	0.38	64	44
実施例5	90		10		CoS_2 立方晶	100	0.61	0.37	61	43
実施例6	85		15		CoS_2 立方晶	100	0.59	0.38	64	40
比較例1	100				CoS_2 立方晶	100	0.65	0.31	48	54
比較例2	95			5	CoS_2 立方晶	100	0.62	0.29	47	52
比較例3	90			10	CoS_2 立方晶	100	0.62	0.30	49	58
比較例4	85			15	CoS_2 立方晶	100	0.63	0.30	48	50
比較例5	80	20			CoS_2 立方晶, CrS_2 単斜晶	78	0.53	0.37	70	36
比較例6	80		20		CoS_2 立方晶, MoS_2 六方晶	77	0.50	0.34	68	40

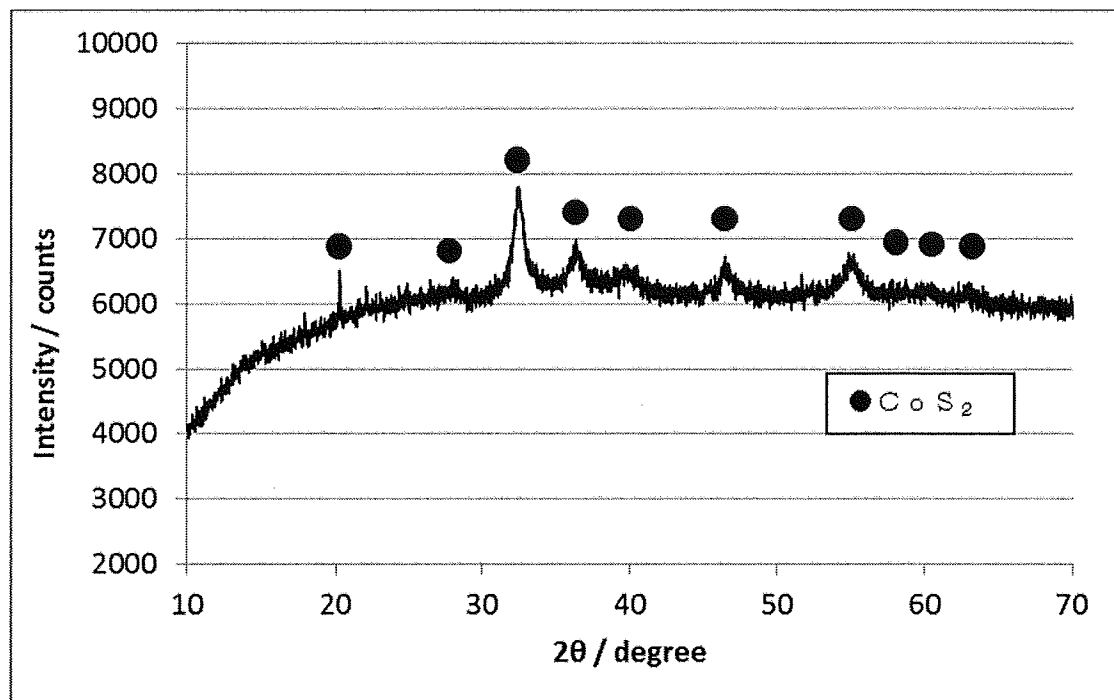
産業上の利用可能性

[0097] 本発明の酸素還元触媒は、PEFCに、従来使用されていた触媒である白金の代替として使用することができる。

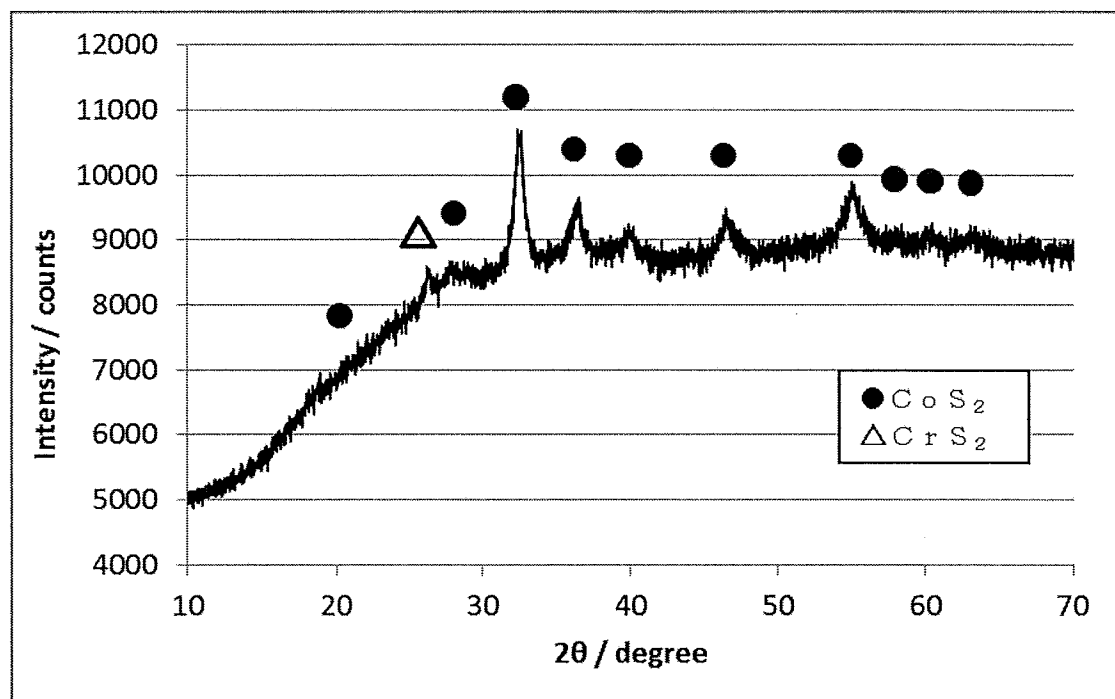
請求の範囲

- [請求項1] コバルトと、硫黄と、クロムおよびモリブデンからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である遷移金属元素Mとを構成元素として含み、粉末X線回折測定において二硫化コバルトの立方晶の結晶構造を有することが確認され、遷移金属元素Mとコバルトとのモル比（M／コバルト）が5／95～15／85である酸素還元触媒。
- [請求項2] 二硫化コバルトの立方晶の結晶含有率が80％以上である請求項1に記載の酸素還元触媒。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の酸素還元触媒を含む触媒層を有する電極。
- [請求項4] カソードとアノードとの間に高分子電解質膜を配置した膜電極接合体において、請求項3に記載の電極を前記カソード及び／又はアノードとして用いた、膜電極接合体。
- [請求項5] 請求項4に記載の膜電極接合体を備える燃料電池。

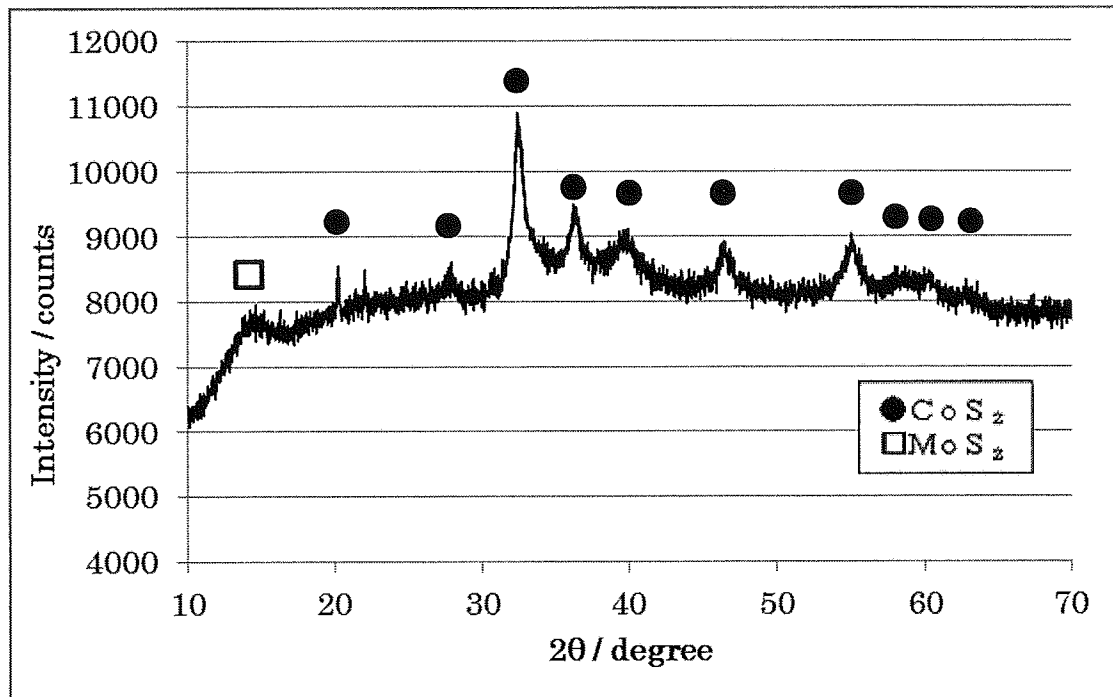
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/046946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01J27/049(2006.01)i, B01J27/051(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i,
H01M8/10(2016.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B01J21/00-38/74, H01M4/90, H01M8/10

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIU, Yan-Ru, et al., "Facile one-pot synthesis of CoS ₂ -MoS ₂ /CNTs as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction", Applied Surface Science, 04 May 2016, vol. 384, pp. 51-57, ISSN 0169-4332, in particular, abstract, 2.1, fig. 1, 4, 5,	1-5
A	JP 2005-317288 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 10 November 2005, claims 1-5, example 1 (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
14 March 2018 (14.03.2018)

Date of mailing of the international search report
27 March 2018 (27.03.2018)

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/JP2017/046946

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103962157 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 06 August 2014, claims 1, 2, example 1, fig. 1, 4-6 (Family: none)	1-5
A	JP 2009-43620 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 26 February 2009, claims 1, 2, paragraph [0022] & US 2011/0111322 A1, paragraphs [0017]-[0018], [0036] & WO 2009/020248 A1 & EP 2176909 A1 & CN 101779314 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J27/049(2006.01)i, B01J27/051(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J21/00-38/74, H01M4/90, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

CAplus/REGISTRY (STN), JSTplus /JST7580/JSTChina (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	LIU, Yan-Ru, et al., Facile one-pot synthesis of CoS ₂ -MoS ₂ /CNTs as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, Applied Surface Science, 2016.05.04, Volume 384, Pages 51-57, ISSN 0169-4332, 特に、ABSTRACT, 2.1, Figs. 1, 4, 5,	1-5
A	JP 2005-317288 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.11.10, 請求項 1-5, 実施例 1 (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

14.03.2018

国際調査報告の発送日

27.03.2018

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)

安齋 美佐子

4 G

9 4 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	CN 103962157 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 2014.08.06, 請求項 1, 2, 実施例 1, 図 1, 4 - 6 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2009-43620 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.02.26, 請求項 1, 2, [0022] & US 2011/0111322 A1, [0017]-[0018], [0036] & WO 2009/020248 A1 & EP 2176909 A1 & CN 101779314 A	1-5