

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月15日(15.10.2020)



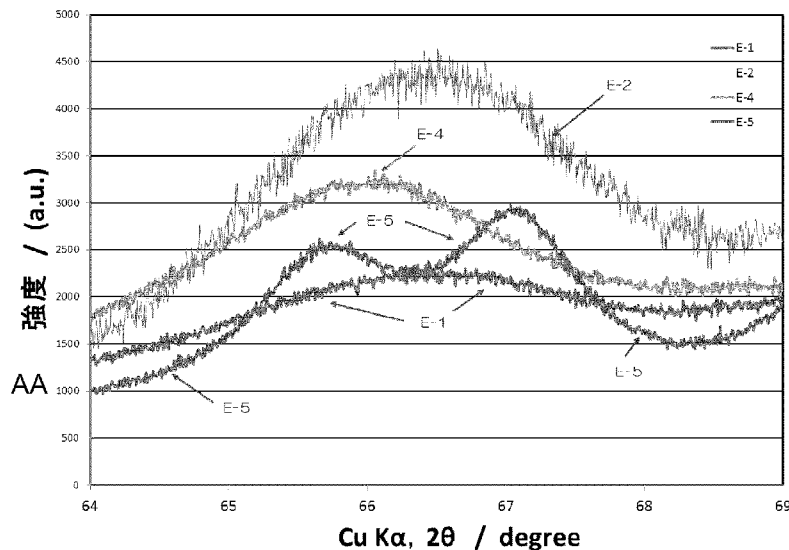
(10) 国際公開番号

WO 2020/209195 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/46 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
C01G 55/00 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)
C25B 11/08 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
H01M 4/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/015301
- (22) 国際出願日: 2020年4月3日(03.04.2020)
- (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 2019-076516 2019年4月12日(12.04.2019) JP
- (71) 出願人: 株式会社フルヤ金属(FURUYA METAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目3 7 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 賢(ITO, Takashi); 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目3 7 番 5 号 株式会社フルヤ金属内 Tokyo (JP). 鈴木 宏明(SUZUKI, Hiroaki); 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目3 7 番 5 号 株式会社フルヤ金属内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 今下 勝博, 外(IMASHITA, Katsuhiko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋二丁目1 2 番 5 号 瀬戸口ビル3 階 アイル知財事務所 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,

(54) **Title:** WATER ELECTROLYSIS CATALYST FOR FUEL CELL ANODE, ANODE CATALYST COMPOSITION, AND MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY

(54) 発明の名称: 燃料電池アノード用水電解触媒、アノード触媒組成物及び膜電極接合体



AA Intensity

(57) **Abstract:** The purpose of the present disclosure is to provide an anode catalyst composition for a solid polymer fuel cell, the anode catalyst composition having remarkably high durability against reverse potential. A water electrolysis catalyst according to the present disclosure is characterized by containing an Ir-Ru solid solution composite oxide, wherein the solid solution composite oxide is represented by chemical formula $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_2$ (x and y satisfy $x+y=1.0$), and the powder X-ray diffraction ($\text{CuK}\alpha$) of the solid solution composite oxide has one

[続葉有]

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

diffraction maximum peak in the range of $2\theta=66.10^\circ$ - 67.00° .

(57) 要約: 本開示の目的は、固体高分子形燃料電池のアノード触媒組成物にして、逆電位に対する耐久性の著しく高いアノード触媒組成物を提供することである。本開示に係る水電解触媒は、 Ir と Ru との固溶体複合酸化物を含む水電解触媒であって、前記固溶体複合酸化物は、化学式 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_2$ (但し、 x と y は $x+y=1.0$ を満たす。)によって表わされ、かつ、前記固溶体複合酸化物の粉末X線回折($\text{Cu K}\alpha$)は、 $2\theta=66.10^\circ$ 以上、 67.00° 以下の範囲に1つの回折極大ピークを有することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

燃料電池アノード用水電解触媒、アノード触媒組成物及び膜電極接合体 技術分野

[0001] 本開示は、固体高分子形燃料電池に於いて用いられるアノード用の触媒に関し、特に電圧反転（逆電位）に対して優れた耐久性を有するアノード用の水電解触媒と当該水電解触媒を含むアノード触媒層及び同アノード触媒層を含む固体高分子形燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 来たるべき水素エネルギー社会の実現に向け、高出力密度が得られる燃料電池が定置用電源又は自動車用電源として注目され、実用化に向けた開発が進められている。特に、固体高分子形燃料電池は常温で作動し頻繁な起動・停止が可能なことから燃料電池自動車用途に適している。固体高分子形燃料電池は、高分子電解質膜をアノード触媒層とカソード触媒層とで挟持した膜電極接合体（MEA）を用い、これを更にアノード側及びカソード側それぞれのガス拡散層とセパレータとで挟持されたものを積層して構成される。固体高分子形燃料電池の通常の作動状態における電気化学反応は以下の通りである。即ち、アノード側に供給される燃料、典型的には水素はアノードの水素酸化反応（HOR）触媒によって酸化されプロトンと電子となる（ $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ）。このプロトンはアノード触媒層に接触している陽イオン交換膜からなる電解質膜を通過してカソード触媒層に達する。他方、アノードで生成した電子はアノードと接触している電気伝導性ガス拡散層からセパレータ及び外部回路を経由してカソード触媒層に達する。カソード側に供給される酸化剤ガス、典型的には酸素は、電解質膜を経由して供給されたプロトン及び外部回路を経由して供給される電子と、酸素還元反応（ORR）触媒上で反応して水を生成する（ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

[0003] このような燃料電池は、上記の通常作動状態とは異なり、何らかの原因で

アノード側が燃料不足になると電位反転（逆電位）状態となり、その場合、通常作動状態では起こらないアノード触媒層の極度の酸化劣化が発生し、燃料電池の性能及び信頼性が低下するという問題が有った。

[0004] このような電位反転によるアノードの酸化劣化を防ぐ対策として、電位をモニタリングするか、アノード排ガスをモニタリングするなどして逆電位の警報を発し、システムの停止などの処置を行う方法が取られている。他方、逆電位状態でのアノードの耐久性を向上させる対策として、アノード触媒層における水電解反応を促進する方策として、アノードの触媒組成物として燃料酸化の第一組成物と水から酸素を発生させる酸化ルテニウム（ RuO_2 ）又は酸化イリジウム（ IrO_2 ）からなる第二の組成物を備えたアノードを用いる技術（例えば、特許文献1を参照。）及び導電性炭素に白金とイリジウムを共存担持してなるアノード触媒を用いる技術（例えば、特許文献2を参照。）が知られている。また、最近、五百蔵等は白金担持導電性酸化物触媒にイリジウムブラックを添加した燃料電池用アノードを用いた逆電位耐久性試験結果を発表（例えば、非特許文献1を参照。）している。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特表2003-508877号公報
特許文献2：特開2011-040177号公報
特許文献3：特許5283499号公報
特許文献4：特開2006-236631号公報
特許文献5：特公平2-25994号公報
特許文献6：特許5515019号公報
特許文献7：特許5152942号公報
特許文献8：特許6125580号公報
特許文献9：US2007/0031722

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：五百蔵勉、安田和明 第59回電池討論会（2018年11月

大阪) 要旨集、講演番号 1 H 2 3

非特許文献2: T. Ioroi et. al., Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 7529 (2010)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献 1 及び 2 の技術によってはアノードの逆電位に対する耐久性が未だ不十分であり、更なる高耐久性のアノードが要望されている。

[0008] そこで、本開示の目的は、固体高分子形燃料電池のアノード触媒組成物にして、逆電位に対する耐久性の著しく高いアノード触媒組成物を提供することであり、具体的には、高耐久性の燃料電池アノード用水電解触媒、アノード触媒組成物及びそれを用いた膜電極接合体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記実状に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、アノード触媒の組成物において、燃料酸化の為の第一の組成物と分散混合して用いられる、水から酸素を発生させる第二の組成物として、粉末 X 線回折 ($\text{Cu K}\alpha$) で $2\theta = 66.10^\circ$ 以上、 67.00° 以下に回折ピークを有するルテニウムとイリジウムの固溶体複合酸化物触媒を用いることにより、従来公知の酸化イリジウム (IrO_2) や酸化ルテニウム (RuO_2) よりも優位に高い耐久性が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、この出願によれば、以下の発明が提供される。

[0011] 本発明に係る水電解触媒は、Ir と Ru との固溶体複合酸化物を含む水電解触媒であって、前記固溶体複合酸化物は、化学式 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_2$ (但し、 x と y は $x + y = 1.0$ を満たす。) によって表わされ、かつ、前記固溶体複合酸化物の粉末 X 線回折 ($\text{Cu K}\alpha$) は、 $2\theta = 66.10^\circ$ 以上、 67.00° 以下の範囲に 1 つの回折極大ピークを有することを特徴とする。

[0012] 本発明に係る水電解触媒では、前記固溶体複合酸化物が、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ をさらに満たす組成を有することが好ましい。

- [0013] 本発明に係る水電解触媒では、前記固溶体複合酸化物が粉末X線回折(Cu K α)によって求められる(1, 1, 0)結晶子径が1.0nm~10nmの範囲であることが好ましい。
- [0014] 本発明に係る水電解触媒は、粉末X線回折(Cu K α)によって、IrO₂相及びRuO₂相に由来するピークが観察されないことが好ましい。
- [0015] 本発明に係る水電解触媒は、水酸化イリジウム・ルテニウムを含んでいてもよい。
- [0016] 本発明に係る固体高分子形燃料電池のアノード触媒組成物は、本発明に係る水電解触媒と燃料酸化触媒とを混合してなることを特徴とする。
- [0017] 本発明に係る固体高分子形燃料電池のアノード触媒組成物では、前記燃料酸化触媒が白金若しくは白金合金を導電性担体に担持してなる触媒であり、かつ、前記アノード触媒組成物は、白金若しくは白金合金の添加量に対して、前記水電解触媒の添加量が質量百分率で1%以上20%以下の比率で混合されてなることが好ましい。
- [0018] 本発明に係る固体高分子形燃料電池のアノード触媒組成物では、前記導電性担体がカーボン粉末担体又は導電性酸化物粉末担体であることが好ましい。
- [0019] 本発明に係る固体高分子形燃料電池用膜電極接合体(MEA)は、酸素還元活性を有するカソード触媒層と、本発明に係るアノード触媒組成物を含むアノード触媒層とで陽イオン交換膜を挟み込んだことを特徴とする。
- [0020] 本発明に係る固体高分子形燃料電池用膜電極接合体は、前記カソード触媒層及び前記アノード触媒層の少なくともいずれかがプロトン電導性イオノマーを含むことが好ましい。

発明の効果

- [0021] 本開示は、固体高分子形燃料電池のアノード触媒組成物にして、逆電位に対する耐久性の著しく高いアノード触媒組成物を提供することが出来る。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]水電解触媒Ir_xRu_yO₂の粉末X線回折の2 θ =50°~75°の回折

スペクトルであり、実施例1の触媒E-1、実施例2の触媒E-2、比較例1の触媒E-4及び比較例2の触媒E-5の回折パターンである。

[図2]実施例6-1のMEA-1、実施例6-2のMEA-2、比較例7-1のMEA-3、比較例7-2のMEA-4及び比較例7-3のMEA-5の燃料電池単セルにおける逆電位耐久試験結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明について実施形態を示して詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に限定して解釈されない。本発明の効果を奏する限り、実施形態は種々の変形をしてもよい。

[0024] (1) 本実施形態は、固体高分子形燃料電池の逆電位耐久性アノード触媒層に好適に用いることができる水電解触媒であって、粉末X線回折(Cu K α)で $2\theta=66.10^\circ$ 以上、 67.00° 以下に1つの回折極大ピークを有することを特徴とする $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_2$ 型(但し、 x と y は $x+y=1.0$ を満たす。)を含み、好ましくは組成が、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ のIrとRuの固溶体複合酸化物触媒である。

(2) 本実施形態は、(1)において、IrとRuの固溶体複合酸化物触媒の粉末X線回折の $2\theta=28^\circ$ 付近の(1, 1, 0)回折ピークから求められる結晶子径が $1.0\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ である触媒である。更に好ましくは結晶子径が $1.5\text{ nm} \sim 7.0\text{ nm}$ である触媒である。

(3) また、本実施形態は、白金若しくは白金合金のカーボン担持触媒又は白金若しくは白金合金の導電性酸化物担持触媒からなる燃料酸化触媒と前記(1)又は(2)の水電解触媒とを含む固体高分子形燃料電池のアノード触媒組成物である。

(4) 更に本実施形態は、燃料酸化触媒の白金若しくは白金合金に対して水電解触媒の添加量が質量百分率で1%以上20%以下の比率で混合されて成る固体高分子形燃料電池のアノード触媒組成物である。

[0025] 従来公知の水電解触媒である酸化イリジウム(IrO_2)は、図1に示すように $2\theta=66.02^\circ$ 辺りに(1, 1, 2)回折ピークを示す。他方、酸化

ルテニウム (RuO_2) は図 1 に示すように $2\theta = 67.05^\circ$ 辺りに (1, 1, 2) 回折ピークを示す。これに対し、本実施形態の触媒組成物を構成する水電解触媒 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_2$ 型 (但し、 x と y は $x + y = 1.0$ を満たす。) は、組成 $0.2 \leq x \leq 0.5$ であることが好ましい。 $0.25 \leq x \leq 0.45$ であることがより好ましい。本実施形態の Ir と Ru の固溶体複合酸化物は $2\theta = 66.10^\circ$ 以上、 67.00° 以下の回折ピークを有する。 $2\theta = 66.15^\circ$ 以上、 66.95° 以下の回折ピークであることがより好ましい。 x が 0.2 未満では逆電位耐久性が不十分となる場合があり、 x が 0.5 を超えると高価な貴金属イリジウムの含有率が高くなり経済的に不利となる場合がある。

[0026] 粉末 X 線回折は $\text{CuK}\alpha$ 線を用い 40 kV 、 $20\text{ mA} \sim 40\text{ mA}$ で、 2θ の測定においては回折角度を Si 粉末標準サンプルで補正した後、スキャン速度を $0.2^\circ \sim 1.0^\circ$ ($2\theta/\text{min}$)、角度分解能 $0.01^\circ \sim 0.005^\circ$ の低速高分解能モードで測定を行う。

[0027] 本実施形態のアノード触媒組成物中の水電解触媒としての $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_2$ (但し、 x と y は $x + y = 1.0$ を満たす。) 型の組成 $0.2 \leq x \leq 0.5$ の固溶体複合酸化物の製造方法は、特に限定されないが、例えば以下の製法で製造することが出来る。即ち 111 価のイリジウム化合物と 111 価のルテニウム化合物との共溶液を調製し、これにアルカリ性化合物を反応させ、水酸化イリジウム・ルテニウム ($\text{Ir}_x\text{Ru}_y(\text{OH})_3$; 但し、 x と y は $x + y = 1.0$ を満たす。) の微細な共沈微粒子を生成させ、これを空气中で脱水・酸化して調製される。従来公知の酸化イリジウムと酸化ルテニウムとの混合酸化物は、 1 V 価のイリジウム化合物と 111 価のルテニウム化合物との共溶液から水酸化イリジウム・ルテニウムを共沈させて調製されたが、これでは $\text{Ir}(\text{OH})_4$ と $\text{Ru}(\text{OH})_3$ との不均質な混合物となり、固溶体複合酸化物の製造は難しかった。

[0028] 出発原料の 111 価のイリジウム化合物は特に限定されないが、例えば、塩化イリジウム、硝酸イリジウム、ニトロシル硝酸イリジウム又は酢酸イリ

ジウム等のイリジウム化合物が好適に用いられる。ⅠⅠⅠ価のルテニウム化合物としては、例えば、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、ニトロシル硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム等が好適に用いられる。

[0029] イリジウム化合物とルテニウム化合物との共溶液と反応させるアルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸アンモニウム、又は水酸化アンモニウム等が用いられる。

[0030] アルカリ性化合物の添加量はイリジウム化合物とルテニウム化合物との中和水酸化に要する化学量論量の1.2倍から3倍、好ましくは1.4倍から2倍が好適に用いられる。

[0031] これらのアルカリ性化合物による水酸化反応は通常水溶液中で好ましくは60℃から95℃、より好ましくは70℃から85℃の温度域で、好ましくは30分から10時間、より好ましくは2時間から5時間かけて行われる。反応温度60℃未満では水酸化反応速度が遅く反応に長時間を要し、95℃を超えると生成した水酸化物の微粒子の凝集が起こり易い。

[0032] 生成したイリジウムとルテニウムとの共沈水酸化物スラリーは濾過洗浄後、乾燥し、空气中で好適には300℃から500℃の温度、更に好適には350℃から400℃の温度で脱水・酸化して、固溶体複合酸化物が得られる。本実施形態に係る水電解触媒は、固溶体複合酸化物からなることが好ましいが、固溶体複合酸化物とわずかな水酸化イリジウム・ルテニウムとからなっているてもよい。本実施形態に係る水電解触媒において、水酸化イリジウム・ルテニウムを含む場合は、その含有量は例えば5質量%以下であることが好ましい。また、本実施形態に係る水電解触媒は、 IrO_2 相及び RuO_2 相は含まないことが好ましい。

[0033] 固体高分子形燃料電池は、前述の通り、高分子電解質膜をアノード触媒層とカソード触媒層とで挟持した膜-電極接合体(MEA)を用い、これを更にアノード側及びカソード側それぞれのガス拡散層とセパレータとで挟持されたものを積層して構成される。

[0034] アノード触媒層は、一般的には燃料酸化触媒として導電性カーボン又は導電性酸化物などからなる導電性担体に、燃料酸化活性の高い白金、パラジウム若しくはイリジウム等の貴金属の触媒活性成分又は白金と、金、パラジウム、イリジウム若しくはルテニウム等の白金以外の貴金属との合金の触媒活性成分を分散担持したものが用いられる。燃料が水素の場合、白金が好適に用いられる。

[0035] これらの燃料酸化触媒活性成分は、1.0 nmから10 nmの範囲の一次粒子径であることが好ましく、1.5 nmから7.0 nmの範囲の一次粒子径であることが更に好ましい。一次粒子径が1.0 nm未満では質量活性は高まるが逆電位での溶出が起こり易く耐久性が不十分となる。一次粒子径が10 nmを超えると触媒活性成分の利用効率が低下する。なお、一次粒子径の評価方法としては、高分解能透過電子顕微鏡による画像解析から求められる粒子径、若しくは粉末X線回折で求められる結晶子径で評価される。本明細書では、燃料酸化触媒活性成分の白金の一次粒子径はX線回折の $2\theta = 39.8^\circ$ 付近の(1, 1, 1)回折ピークから(数1)に示すScherrerの式によって求められる結晶子径を用いる。

(数1) Scherrerの式 $D = K \times \lambda / (\beta \times \cos \theta)$

D: 結晶子径、K: Scherrer定数、 λ : X線波長、 β : 半値幅、 θ : ブラッグ角

[0036] 他方、水電解触媒活性成分の $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_2$ (但し、 x と y は $x + y = 1.0$ を満たす。)の固溶体複合酸化物の一次粒子径としてはX線回折の $2\theta = 28.0^\circ$ 付近の(1, 1, 0)回折ピークから上記Scherrerの式によって求められる結晶子径を用いる。

[0037] 導電性担体としては特に限定されないが、逆電位耐久性を高める為には、グラファイト化カーボンブラック若しくはアセチレンブラック等の耐蝕性カーボン粉末又は Ti_4O_7 、Sbドープ SnO_2 、Nbドープ SnO_2 、若しくはTaドープ SnO_2 等の導電性酸化物粉末担体が好適に用いられる。グラファイト化カーボンブラックとしては、公知文献(例えば、特許528349

9号公報（特許文献3）、あるいは特開2006-236631号公報（特許文献4）の製法に従い、ケッチェンブラックEC-300J（ライオンアクゾー社製）又はVulcan XC-72R（Cabot社製）等の導電性カーボンブラックを1700℃～2700℃の高温、真空中でグラファイト化したものが用いられる。アセチレンブラックとしてはデンカブラック（デンカ社製）又はシャウィニガンブラック（シェブロン・フィリップス社製）等の市販品が用いられる。導電性酸化物担体のうち、 Ti_4O_7 としてはルチル型チタニアを水素還元法（例えば、特公平2-25994号公報（特許文献5）を参照。）又は、パルスレーザー法（例えば、T. Ioroi et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 7529（2010）（非特許文献2）を参照。）で還元したものが使用出来る。また、導電性酸化物担体のうち、Sbドーパ SnO_2 、Nbドーパ SnO_2 及びTaドーパ SnO_2 としては火炎法やプラズマ法で製造された連珠状ナノ粒子（例えば、特許第5515019号広報（特許文献6）を参照。）が使用出来る。

[0038] 導電性担体の比表面積は $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましい。 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では白金粒子などの燃料酸化触媒活性成分を分散担持させる能力が乏しくなる場合があり、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるとアノードの逆電位環境下での耐蝕性が不十分となる場合がある。

[0039] 導電性担体への燃料酸化触媒活性成分の担持量は、好ましくは20質量％～60質量％、更に好ましくは30質量％～50質量％である。担持量が20質量％未満ではアノード触媒層が厚くなり内部抵抗が増加する場合があり、60質量％を超えるとアノード触媒層が薄くなりすぎる場合がある。

[0040] アノード触媒層に於いては、本実施形態のアノード触媒組成物、すなわち上記燃料酸化触媒と水電解触媒との混合物が均一な分散混合状態で用いられる。

[0041] アノード触媒層における燃料酸化触媒活性成分の担持量はMEA単位面積

当たり 0.02 mg/cm^2 から 1.0 mg/cm^2 の範囲が好ましく、 0.05 mg/cm^2 から 0.5 mg/cm^2 が特に好ましい。 0.02 mg/cm^2 未満では耐久性が不十分となる場合があり、 1.0 mg/cm^2 を超えると性能の割に触媒コストがアップする場合がある。

[0042] アノード触媒層における水電解触媒の担持量は、燃料酸化触媒活性成分に対し質量百分率で1%から20%の範囲が好ましく、2%から10%の範囲が更に好ましい。1%未満では逆電位耐久性が不十分である場合があり、20%を超えると性能の割にはコストアップとなる場合がある。

[0043] アノード触媒層には燃料酸化触媒と水電解触媒以外に、固体高分子電解質膜の成分に類似したプロトン導電性イオノマーを含む。プロトン導電性イオノマーとしては、公知の物が使用出来る。含フッ素系イオノマーとフッ素原子を含まない炭化水素系イオノマーがあり、含フッ素系イオノマーの例としては、Nafion (DuPont 製)、Flemion (AGC 製) または Aciplex (旭化成製) 等が使用出来る。フッ素原子を含まない炭化水素系イオノマーとしては Fumion P (Fumatech 製) 等が使用出来る。

[0044] アノード触媒層におけるプロトン導電性イオノマーの量は、用いる燃料酸化触媒と水電解触媒の組成に応じて調整される。通常、燃料酸化触媒と水電解触媒の合計質量に対しドライ換算質量比0.1から1.0が用いられることが好ましい。ドライ換算質量比0.1未満では触媒層のプロトン導電性が不十分となる場合がある。またドライ換算質量比1.0を超えるとガス拡散性が不十分となる場合がある。

[0045] アノード触媒層の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、燃料酸化触媒粉末と水電解触媒粉末との触媒粉末混合物に、例えば、水とエタノールとの質量比1:1の混合溶液を加え、超音波分散で均一混合し、これに、触媒粉末混合物に対してドライ換算1:1から10:1の組成で、より好適には2:1から5:1の組成で、高分子電解質イオノマーのディスパージョンを加え、更に超音波分散させてアノード触媒インクを調整し、これをテフ

ロンシート（テフロン：登録商標）上に塗布・乾燥してアノード触媒層シートを作製する。

[0046] 固体高分子形燃料電池のカソード触媒としては、酸素還元活性の高い従来公知の電極触媒が使用出来る。最も典型的な触媒は導電性カーボン担体に白金ナノ粒子を分散担持した触媒であるが、白金使用量を低減してなお且つ酸素還元活性と耐久性を向上させるべく各種の工夫がなされている。例えば、特許5152942号公報（特許文献7）ではカーボン担体に白金－コバルト－マンガンの三元合金を担持して成る触媒が、特許6125580号公報（特許文献8）ではグラファイト化カーボン担体に白金三元合金を担持して成る触媒が、US2007/0031722（特許文献9）では、白金－シェル、パラジウム－コアからなるコア・シェル粒子をカーボン担体に担持した触媒が教示されている。耐蝕性の高い導電性担体としては、例えば、グラファイト化カーボンブラック又は Ti_4O_7 、 Sb ドーピング SnO_2 、 Nb ドーピング SnO_2 若しくは Ta ドーピング SnO_2 などの導電性酸化物粉末担体が好適に用いられる。触媒に対する触媒活性種の担持量は質量百分率で20～60%、更に好ましくは30～50%である。カソード触媒層は、上記カソード触媒とプロトン導電性イオノマーをドライ換算1：1から10：1の組成で、より好適には2：1から5：1の組成で、分散混合したものをシート化して用いられる。電極有効面積当たりの触媒担持量は好適には0.1～2 mg/cm²、更に好適には0.2～1 mg/cm²である。2 mg/cm²を超えると貴金属使用量が増え経済的でなくなる。0.1 mg/cm²を下回ると所望の性能が有られない。

[0047] 固体高分子形燃料電池用MEAの製法は特に限定されず、イオン交換膜の一方の面へのアノード触媒層及び他方の面へのカソード触媒層の直接塗布法によっても製造できるが、好適にはポリテトラフルオロエチレン（テフロン（登録商標））製のシートにアノード触媒層を塗布したアノード触媒シートとポリテトラフルオロエチレン製のシートにカソード触媒層を塗布したカソード触媒シートとを予め調製し、各々の触媒層を内側にしてイオン交換膜を

挟みホットプレスで圧着後、ポリテトラフルオロエチレン製シートを剥がす製法（転写法）で製造できる。

実施例

[0048] 以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されない。また、例中の「部」、「%」は、特に断らない限り、各々「質量部」、「質量%」を示す。

[0049] <実施例 1>

[触媒 E-1 の製造]

5 L のポリテトラフルオロエチレン製ビーカーに、イリジウムとして 7.19 g 含有する塩化イリジウム三価調整品（フルヤ金属社製 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）と、ルテニウムとして 8.82 g 含有する塩化ルテニウム三価調整品（フルヤ金属社製 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）を入れ、脱イオン水 2.0 L を加え攪拌しながら液温を 80℃ に昇温し、80℃ で 2 時間攪拌保持する。塩化イリジウムと塩化ルテニウムとの塩素イオンの中和当量の 1.4 倍量の NaOH を 9 倍量の脱イオン水に溶解し 10% NaOH 溶液とし、これを 80℃ で攪拌中の塩化イリジウムと塩化ルテニウムとの共溶液に 1.5 時間掛けてゆっくり滴下する。滴下終了後もなお液温 80℃ で 4 時間攪拌を保持する。生成したスラリーを室温まで放冷後静置し、上澄み液をデカンテーションで廃棄する。残ったスラリーに除去した液量と同量の脱イオン水を加え、再度 80℃ へ昇温し、80℃ で 1 時間攪拌保持後、室温まで放冷し、静置して再度上澄み液をデカンテーションする。このデカンテーション洗浄を 10 回行った後、スラリーをメンブレンフィルターで濾過し、ケーキを 60℃ の温水で、濾液電導度が 1 mS/m 未満になる迄、濾過洗浄する。その後、電気乾燥機を用いて 60℃ で 16 時間乾燥後、電気炉で 350℃ 5 時間焼成し、組成 $\text{Ir}_{0.3}\text{Ru}_{0.7}\text{O}_2$ の黒色粉末（触媒 E-1））19.8 g を得た。

[XRD 測定]

X 線回折装置（リガク製、Ultima IV）で $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、管電圧 40 kV、管電流 40 mA で、先ず角度標準 Si 粉末で Si（220）の

回折角 2θ が 48.28° となるよう回折角調整を行った。上記触媒 E-1 の粉末をガラス基板に塗布し、先ず、 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ をサンプリング間隔 $0.02^\circ 2\theta$ 、スキャン速度 $10^\circ 2\theta / \text{min}$ で掃引したところ、 $2\theta = 27.97^\circ$ に主回折ピークを有し、その結晶子径は 6.0 nm であった。次いで $2\theta = 50 \sim 80^\circ$ の領域を、サンプリング間隔 $0.005^\circ 2\theta$ 、スキャン速度 $0.2^\circ 2\theta / \text{min}$ の低速高分解能モードで掃引したところ、 $2\theta = 66.10^\circ$ 以上、 67.00° 以下に1つの回折極大ピークを検知しその回折角は $2\theta = 66.44^\circ$ であった。

[0050] <実施例 2>

[触媒 E-2 の製造]

イリジウムとして 9.07 g 含有する塩化イリジウム三価調整品（フルヤ金属社製 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）とルテニウムとして 7.16 g 含有する塩化ルテニウム三価調整品（フルヤ金属社製 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）とを用いた以外は実施例 1 と同様に処理して組成 $\text{Ir}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_2$ の黒色粉末（触媒 E-2） 19.7 g を得た。

[XRD 測定]

この触媒は粉末 X 線回折では、 $2\theta = 27.99^\circ$ の主回折ピークの結晶子径は 4.4 nm であり、 $2\theta = 66.10^\circ$ 以上、 67.00° 以下に1つの回折極大ピークを有しその回折角は 66.45° であった。

[0051] <参考例 1>

[触媒 E-3 の製造]

カーボンブラック Vulcan XC-72R（Cabot 社製）を誘導加熱式真空炉で 2000°C 、4 時間熱処理し、グラファイト化カーボン（BET 比表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を得た。前記グラファイト化カーボンをドライ換算で 5.0 g を秤量し、脱イオン水 1 L 中に超音波分散させた。高比表面積白金ブラック（フルヤ金属社製 FHPB、BET 比表面積 $85 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を白金として 5.0 g 秤量し、脱イオン水 200 mL 中に超音波分散させたスラリーを、上記カーボンスラリーに室温で攪拌滴下し、滴下終了後もなお 5

時間攪拌した。その後濾過洗浄し真空乾燥機で100℃、5時間乾燥させ、50%Pt担持カーボン触媒（触媒E-3）を得た。

[0052] <比較例1>

[触媒E-4の製造]

実施例1の塩化イリジウムと塩化ルテニウムとの共溶液の代わりに、イリジウムとして17.1g含有する塩化イリジウムのみの溶液を用い、これを中和するNaOHの10%水溶液を用いる以外、実施例1と同様にしてIrO₂の黑色粉末（触媒E-4）20.1gを得た。

[XRD測定]

この触媒のXRDの2θ=66°～67°付近の回折ピークの回折角は66.02°であり、2θ=66.10°～67.00°の範囲から外れていた。

[0053] <比較例2>

[触媒E-5の製造]

実施例1の塩化イリジウムと塩化ルテニウムとの共溶液の代わりに、ルテニウムとして15.2g含有する塩化ルテニウムのみの溶液を用い、これを中和するNaOHの10%水溶液を用いる以外、実施例1と同様にしてRuO₂の黑色粉末（触媒E-5）19.8gを得た。

[XRD測定]

この触媒のXRDの2θ=66°～67°付近の回折ピークの回折角は2θ=67.05°で、2θ=66.10°～67.00°の範囲から外れていた。

[0054] 表1に実施例1、実施例2、比較例1及び比較例2の水電解触媒のXRD回折角2θを示す。

[0055] 【表1】

実施例1	E-1	Ir _{0.3} Ru _{0.7} O ₂	66.44°
実施例2	E-2	Ir _{0.4} Ru _{0.6} O ₂	66.45°
比較例1	E-4	IrO ₂	66.02°
比較例2	E-5	RuO ₂	67.05°

[0056] <実施例3>

[アノード触媒シートAS-1の製造]

参考例1の触媒E-3の粉末0.13gと実施例1の触媒E-1の粉末3.25mgとを秤量し、超純水1.0gと2-エトキシエタノール0.48gと2-プロパノール0.32gと5%Nafion分散液(Dupont製)0.87gとを加え、マグネティックスターラーで5分、次いで超音波分散器で1時間、最後に再度マグネティックスターラーで2時間攪拌混合を行い、アノード触媒ペーストを得た。厚み50 μ mのポリテトラフルオロエチレン製シートをドクターブレード付きワイヤーバーコーター(PM-9050MC、エスエムテ製)のガラス面に密着させ、上記アノード触媒ペーストをポリテトラフルオロエチレン製シート面に添加し、ブレードを厚み0.230mm、掃引速度1.00m/minで掃引してアノード触媒ペーストを塗布した。このウェットシートを空气中で15時間風乾後、真空乾燥機を用いて120℃で3時間乾燥させ、アノード触媒シート(AS-1)を得た。トムスン刃で30mm×30mmの矩形に切り取り秤量し、電極面積当たりの触媒塗布量はE-3が0.747mg/cm²、E-1が0.020mg/cm²と確認された。アノード触媒シートAS-1において、燃料酸化触媒活性成分である白金の添加量0.374mg/cm²に対して、水電解触媒成分の添加量は質量百分率で5.3%であった。

[0057] <実施例4>

[アノード触媒シートAS-2の製造]

実施例3において、実施例1の触媒E-1の代わりに実施例2の触媒E-2を用いた以外は実施例3と同様に処理してアノード触媒シート(AS-2)を得た。触媒塗布量はE-3が0.800mg/cm²、E-2が0.024mg/cm²だった。アノード触媒シートAS-2において、燃料酸化触媒活性成分である白金の添加量0.400mg/cm²に対して、水電解触媒成分の添加量は質量百分率で6.0%であった。

[0058] <比較例3>

[アノード触媒シートA S - 3の製造]

参考例1の触媒E - 3と実施例1の触媒E - 1を用いる代わりに、参考例1の触媒E - 3のみを用いた以外は、実施例3と同様に処理して燃料酸化触媒のみからなるアノード触媒シート（A S - 3）を得た。

[0059] <比較例4>

[アノード触媒シートA S - 4の製造]

実施例1の触媒E - 1の代わりに比較例1の触媒E - 4を用いる以外は実施例3と同様にして参考例1の触媒E - 3と比較例1の触媒E - 4とからなるアノード触媒シート（A S - 4）を得た。

[0060] <比較例5>

[アノード触媒シートA S - 5の製造]

実施例1の触媒E - 1の代わりに比較例2の触媒E - 5を用いる以外は実施例3と同様にして参考例1の触媒E - 3と比較例2の触媒E - 5とからなるアノード触媒シート（A S - 5）を得た。

[0061] <参考例2>

[カソード触媒シートC S - 1の製造]

実施例1の触媒E - 1を用いずに参考例1の触媒E - 3の粉末0.13gのみを用いた以外、実施例3と同様にしてカソード触媒シート（C S - 1）を得た。

[0062] <実施例5 - 1>

[M E Aの製造]

陽イオン交換膜N a f i o n N R E - 2 1 2（D u p o n t 製）を100mm×100mmに切り取り、実施例3で製造されたアノード触媒シート（A S - 1）と参考例2で製造されたカソード触媒シート（C S - 1）との其々触媒塗布面を内側にして中心を合わせて挟み込み、ホットプレス（M E A 作製用高精度ホットプレス、テスター産業社製）で140℃、2kN/cm²で3分間プレスした。取り出し後、表裏のポリテトラフルオロエチレン製シートを剥がし取り、実施例5 - 1のM E A（A S - 1/C S - 1）を得た。

。

[0063] <実施例 5 - 2>

実施例 3 で製造されたアノード触媒シート (A S - 1) の代わりに実施例 4 で製造されたアノード触媒シート (A S - 2) を用いた以外は実施例 5 - 1 と同様に M E A の製造を行い、実施例 5 - 2 の M E A (A S - 2 / C S - 1) を得た。

[0064] <比較例 6 - 1>

実施例 3 で製造されたアノード触媒シート (A S - 1) の代わりに、比較例 3 で製造されたアノード触媒シート (A S - 3) を用いた以外は実施例 5 - 1 と同様に M E A の製造を行い、比較例 6 - 1 の M E A (A S - 3 / C S - 1) を得た。

[0065] <比較例 6 - 2>

実施例 3 で製造されたアノード触媒シート (A S - 1) の代わりに、比較例 4 で製造されたアノード触媒シート (A S - 4) を用いた以外は実施例 5 - 1 と同様に M E A の製造を行い、比較例 6 - 2 の M E A (A S - 4 / C S - 1) を得た。

[0066] <比較例 6 - 3>

実施例 3 で製造されたアノード触媒シート (A S - 1) の代わりに、比較例 5 で製造されたアノード触媒シート (A S - 5) を用いた以外は実施例 5 - 1 と同様に M E A の製造を行い、比較例 6 - 3 の M E A (A S - 5 / C S - 1) を得た。

[0067] <実施例 6 - 1>

[P E F C 単セル逆電位耐久性評価]

電極有効面積 30 mm × 30 mm とした以外は J A R I (財団法人日本自動車研究所) の標準セルの仕様に従い作製された P E F C 単セル (エフシー開発社製) を準備した。実施例 5 - 1 の M E A (A S - 1 / C S - 1) を単セルに組み込み、締め付けボルトをトルク 4 N で締め付けた。この単セルを燃料電池評価装置 (A U T O - P E、東陽テクニカ社製) のガス供給ラインに

接続した。逆電位耐久性試験は、非特許文献1の方法に習って以下のように行った。セル温度を40℃とし、アノードに水素、カソードに空気（Zero Airガス）を其々加湿器で露点40℃となるように加湿して、アノードに水素を流速200ml/min及びカソードに空気を600ml/minで供給し、燃料電池単セル運転を1時間行い、初期I-V特性を測定した。その後、アノードガスを窒素ガスに完全に置換し、外部電源より0.2A/cm²の電流密度を強制的に通電して逆電位状態を模擬した。セル電圧の経時変化をモニターし、0.2A/cm²通電開始からセル電圧がマイナス2.0Vを超えるまでの時は21,418秒であり、これを逆電位耐久時間とした。

[0068] <実施例6-2>

[PEFC単セル逆電位耐久性評価]

実施例5-1のMEA（AS-1/CS-1）の代わりに、実施例5-2のMEA（AS-2/CS-1）を用いた以外は実施例6-1と同様にPEFC単セル逆電位耐久性評価を行った。逆電位耐久時間は24,469秒であった。

[0069] <比較例7-1>

[PEFC単セル逆電位耐久性評価]

実施例5-1のMEA（AS-1/CS-1）の代わりに、比較例6-1のMEA（AS-3/CS-1）を用いた以外は、実施例6-1と同様にPEFC単セル逆電流耐久性評価を行った。逆電位耐久時間は1,210秒であった。

[0070] <比較例7-2>

[PEFC単セル逆電位耐久性評価]

実施例5-1のMEA（AS-1/CS-1）の代わりに、比較例6-2のMEA（AS-4/CS-1）を用いた以外は、実施例6-1と同様にPEFC単セル逆電流耐久性評価を行った。逆電位耐久時間は16,137秒であった。

[0071] <比較例7-3>

[P E F C単セル逆電位耐久性評価]

実施例5-1のMEA (AS-1/CS-1)の代わりに、比較例6-3のMEA (AS-5/CS-1)を用いた以外は、実施例6-1と同様にP E F C単セル逆電流耐久性評価を行った。逆電位耐久時間は6,153秒であった。

[0072] 【表2】

	単セル			逆電位耐久時間
	MEA	アノード	カソード	(sec)
実施例6-1	MEA-1	AS-1 (E-3+E-1)	CS-1 (E-3)	21,418
実施例6-2	MEA-2	AS-2 (E-3+E-2)	CS-1 (E-3)	24,469
比較例7-1	MEA-3	AS-3 (E-3)	CS-1 (E-3)	1,210
比較例7-2	MEA-4	AS-4 (E-3+E-4)	CS-1 (E-3)	16,137
比較例7-3	MEA-5	AS-5 (E-3+E-5)	CS-1 (E-3)	6,153

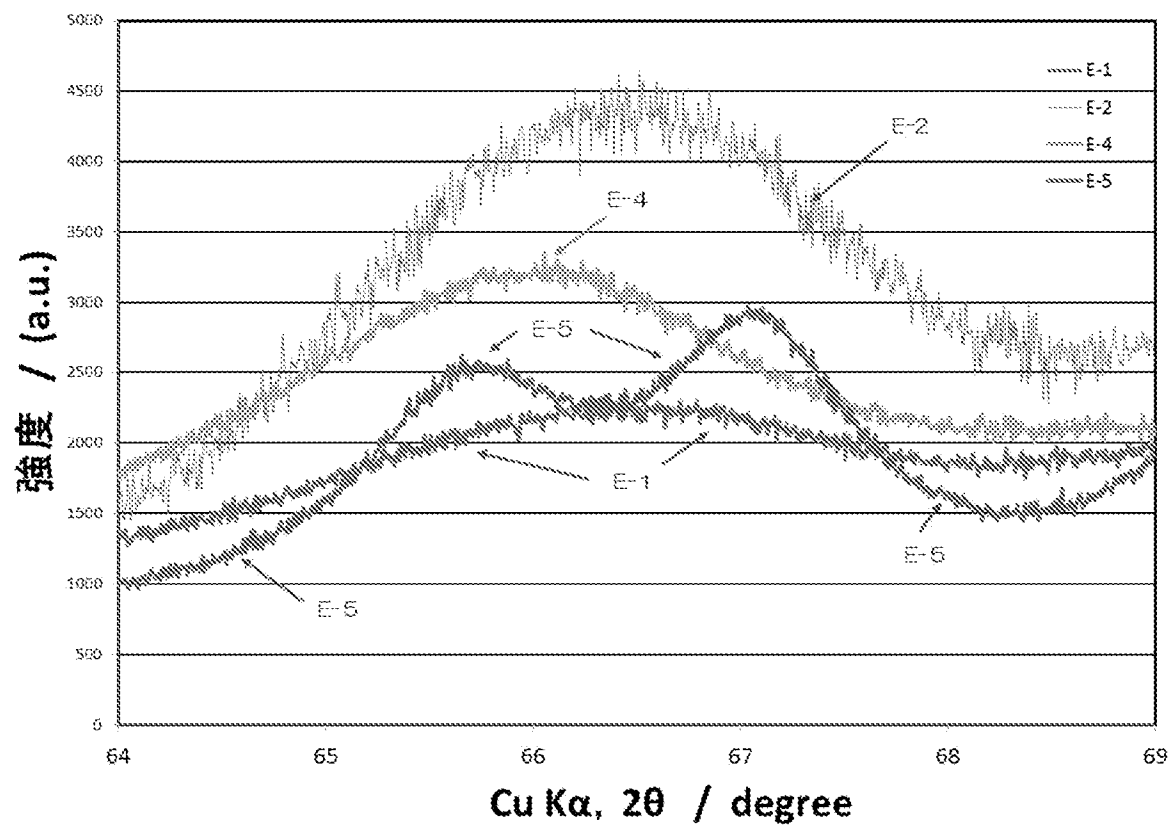
[0073] 図2は、固体高分子形燃料電池単セル試験（セル温度40℃）に於いて、カソード側に空気-アノード側に水素を供給する通常の燃料電池発電状態から、カソード側の空気はそのままに、アノード側を窒素ガスに切り替えて、外部電源によって0.2A/cm²の電流密度で強制的に通電させて逆電位運転を行った際の各種アノード触媒組成物からなるMEA単セルの電位の経時変化曲線を示す。図2から明らかなように、本発明の実施例の水電解触媒を含むアノード触媒組成物からなるMEA-1及びMEA-2の燃料電池は、水電解触媒を含まず燃料酸化触媒のみからなるアノードからなるMEA-3と比較して10倍以上の耐久性を示した。比較例の中で最も耐久性に優れる比較例7-2に対して、実施例6-1及び実施例6-2は、少なくとも3割以上高い耐久性を示した。すなわち本実施例は従来公知の水電解触媒IrO₂やRuO₂と比較して少なくとも3割以上高い耐久性を示すことが明らかとなった。

請求の範囲

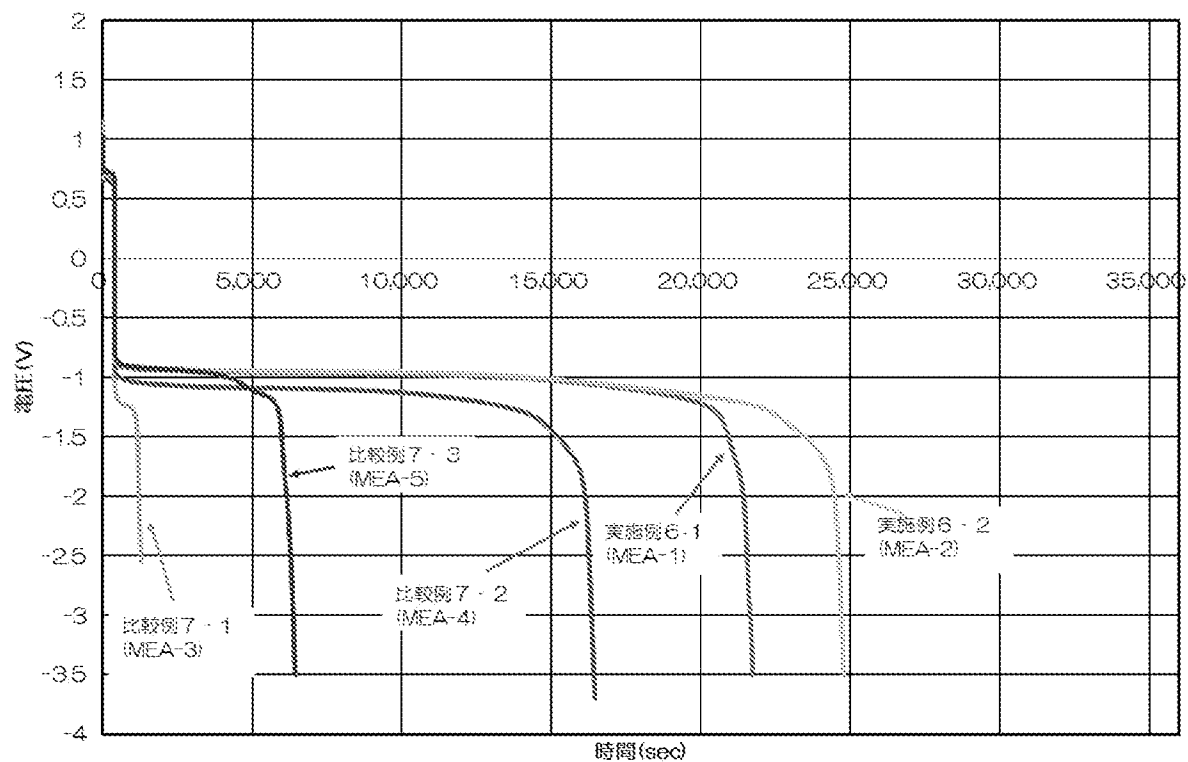
- [請求項1] Ir と Ru との固溶体複合酸化物を含む水電解触媒であって、
前記固溶体複合酸化物は、化学式 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_2$ （但し、 x と y は $x + y = 1.0$ を満たす。）によって表わされ、かつ、
前記固溶体複合酸化物の粉末X線回折（ $\text{Cu K}\alpha$ ）は、 $2\theta = 66.10^\circ$ 以上、 67.00° 以下の範囲に1つの回折極大ピークを有することを特徴とする水電解触媒。
- [請求項2] 前記固溶体複合酸化物が、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ をさらに満たす組成を有することを特徴とする請求項1に記載の水電解触媒。
- [請求項3] 前記固溶体複合酸化物が粉末X線回折（ $\text{Cu K}\alpha$ ）によって求められる（1，1，0）結晶子径が $1.0\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする請求項1又は2に記載の水電解触媒。
- [請求項4] 前記水電解触媒は、粉末X線回折（ $\text{Cu K}\alpha$ ）によって、 IrO_2 相及び RuO_2 相に由来するピークが観察されないことを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載の水電解触媒。
- [請求項5] 前記水電解触媒は、水酸化イリジウム・ルテニウムを含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一つに記載の水電解触媒。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一つに記載の水電解触媒と燃料酸化触媒とを混合してなることを特徴とする固体高分子形燃料電池のアノード触媒組成物。
- [請求項7] 前記燃料酸化触媒が白金若しくは白金合金を導電性担体に担持してなる触媒であり、かつ、前記アノード触媒組成物は、白金若しくは白金合金の添加量に対して、前記水電解触媒の添加量が質量百分率で1%以上20%以下の比率で混合されてなることを特徴とする請求項6に記載の固体高分子形燃料電池のアノード触媒組成物。
- [請求項8] 前記導電性担体がカーボン粉末担体又は導電性酸化物粉末担体であることを特徴とする請求項6又は7に記載の固体高分子形燃料電池のアノード触媒組成物。

- [請求項9] 酸素還元活性を有するカソード触媒層と、請求項6～8のいずれか一つに記載のアノード触媒組成物を含むアノード触媒層とで陽イオン交換膜を挟み込んだことを特徴とする固体高分子形燃料電池用膜電極接合体（MEA）。
- [請求項10] 前記カソード触媒層及び前記アノード触媒層の少なくともいずれかがプロトン電導性イオノマーを含むことを特徴とする請求項9に記載の固体高分子形燃料電池用膜電極接合体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/015301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B01J23/46(2006.01)i, C01L55/00(2006.01)i, C25B11/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i
FI: B01J23/46 301M, H01M4/90 B, H01M4/90 X, H01M4/92, H01M4/90 M, H01M8/10 101, H01M4/86 B, C25B11/08 Z, C01G55/00

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, C01G25/00-47/00, C01G49/10-99/00, C25B11/00-11/18, H01M4/86-4/98, H01M8/00-8/0297, H01M8/08-8/2495

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 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

Scopus; JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	BAUMANN, N. et al., Supported IrxRux-102 Anode Catalysts for PEM-Water Electrolysis, Fuel Cells, 14 July 2016, vol. 17, no. 2, pp. 259-267, DOI 10.1002/fuce.201500212, 2. Experimental, 2.1 Adam's Fusion, 2.2 Hydrolysis, 3 Results and Discussions, 3.1 Adam's Fusion, 3.2 Hydrolysis, 3.5 Physical and Electrochemical Characterization, fig. 1	1-5 6-10



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
08.06.2020

Date of mailing of the international search report
16.06.2020

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/JP2020/015301

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SIRACUSANO, S. et al., Performance of a PEM water electrolyser combining an IrRu-oxide anode electrocatalyst and a short-side chain Aquivion membrane, Int. J. Hydrog. Energy, 26 May 2015, vol. 40, no. 42, pp. 14430-14435, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.159, Experimental, Preparation of Ir _{0.7} Ru _{0.30x} and Pt/C electrocatalysts, Results and discussion, fig. 1	1, 3, 4
X	SIRACUSANO, S. et al., New insights into the stability of a high performance nanostructured catalyst for sustainable water electrolysis, Nano Energy, 06 September 2017, vol. 40, pp. 618-632, DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.09.014, 2. Material and methods, 2.1. Electro-catalysts and membrane-electrode assembly preparation, 3. Results and discussion, 3.1 Structure, morphology and surface chemistry of the Ir-Ru oxide catalyst, fig. 1	1, 3, 4
X	SIRACUSANO, S. et al., Nanosized IrO _x and IrRuO _x electrocatalysts for the O ₂ evolution reaction in PEM water electrolyzers, Appl. Catal. B, 16 September 2014, vol. 164, pp. 488-495, DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.005, 2. Experimental, 2.1 Synthesis of electrocatalysts, 3. Results and discussion, fig. 1	1, 3, 4
A	JP 2006-515389 A (ELTECH SYSTEMS CORP.) 25 May 2006, entire text	1-10
A	JP 10-273791 A (JAPAN ENERGY CORP.) 13 October 1998, entire text	1-10
A	JP 2015-521102 A (UNIVERSITY OF CONNECTICUT) 27 July 2015, entire text	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/015301

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006-515389 A	25.05.2006	US 2004/0188247 A1 entire document WO 2004/094698 A1 EP 1616046 A1 CA 2519522 A NO 20054896 L TW 200427871 A KR 10-2005-0111614 A CN 1764743 A RU 2005132644 A BR 318205 A ZA 200507569 A BR PI0318205 A IL 170874 A AR 42692 A AU 2003294678 A MX PA05010056 A EG 25166 A DK 1616046 T PT 1616046 E ES 2428889 T	
JP 10-273791 A	13.10.1998	(Family: none)	
JP 2015-521102 A	27.07.2015	US 2015/0141240 A1 entire document WO 2013/170138 A1 EP 2846909 A1 CN 104379260 A KR 10-2015-0024815 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 23/46(2006.01)i; C01G 55/00(2006.01)i; C25B 11/08(2006.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i; H01M 4/92(2006.01)i; H01M 8/10(2016.01)i FI: B01J23/46 301M; H01M4/90 B; H01M4/90 X; H01M4/92; H01M4/90 M; H01M8/10 101; H01M4/86 B; C25B11/08 Z; C01G55/00														
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）） B01J21/00-38/74; C01G25/00-47/00; C01G49/10-99/00; C25B11/00-11/18; H01M4/86-4/98; H01M8/00-8/0297; H01M8/08-8/2495 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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） Scopus; JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>BAUMANN, N. et al., Supported IrxRux-102 Anode Catalysts for PEM-Water Electrolysis, Fuel Cells, 2016.07.14, Vol. 17, No. 2, pp. 259-267, DOI: 10.1002/fuce.201500212 2. Experimental の 2.1 Adam's Fusion, 2.2 Hydrolysis, 3 Results and Discussions の 3.1 Adam's Fusion, 3.2 Hydrolysis, 3.5 Physical and Electrochemical Characterization, Fig. 1</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>6-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>SIRACUSANO, S. et al., Performance of a PEM water electrolyser combining an IrRu-oxide anode electrocatalyst and a short-side chain Aquivion membrane, Int. J. Hydrog. Energy, 2015.05.26, Vol. 40, No. 42, pp. 14430-14435, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.159 Experimental の Preparation of Ir0.7Ru0.30x and Pt/C electrocatalysts, Results and discussion, Fig. 1</td> <td>1, 3, 4</td> </tr> </tbody> </table>			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	BAUMANN, N. et al., Supported IrxRux-102 Anode Catalysts for PEM-Water Electrolysis, Fuel Cells, 2016.07.14, Vol. 17, No. 2, pp. 259-267, DOI: 10.1002/fuce.201500212 2. Experimental の 2.1 Adam's Fusion, 2.2 Hydrolysis, 3 Results and Discussions の 3.1 Adam's Fusion, 3.2 Hydrolysis, 3.5 Physical and Electrochemical Characterization, Fig. 1	1-5	A		6-10	X	SIRACUSANO, S. et al., Performance of a PEM water electrolyser combining an IrRu-oxide anode electrocatalyst and a short-side chain Aquivion membrane, Int. J. Hydrog. Energy, 2015.05.26, Vol. 40, No. 42, pp. 14430-14435, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.159 Experimental の Preparation of Ir0.7Ru0.30x and Pt/C electrocatalysts, Results and discussion, Fig. 1	1, 3, 4
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	BAUMANN, N. et al., Supported IrxRux-102 Anode Catalysts for PEM-Water Electrolysis, Fuel Cells, 2016.07.14, Vol. 17, No. 2, pp. 259-267, DOI: 10.1002/fuce.201500212 2. Experimental の 2.1 Adam's Fusion, 2.2 Hydrolysis, 3 Results and Discussions の 3.1 Adam's Fusion, 3.2 Hydrolysis, 3.5 Physical and Electrochemical Characterization, Fig. 1	1-5												
A		6-10												
X	SIRACUSANO, S. et al., Performance of a PEM water electrolyser combining an IrRu-oxide anode electrocatalyst and a short-side chain Aquivion membrane, Int. J. Hydrog. Energy, 2015.05.26, Vol. 40, No. 42, pp. 14430-14435, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.159 Experimental の Preparation of Ir0.7Ru0.30x and Pt/C electrocatalysts, Results and discussion, Fig. 1	1, 3, 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抵触するものではなく、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 08.06.2020		国際調査報告の発送日 16.06.2020												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 若土 雅之 4G 3774 電話番号 03-3581-1101 内線 3416												

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	SIRACUSANO, S. et al., New insights into the stability of a high performance nanostructured catalyst for sustainable water electrolysis, Nano Energy, 2017.09.06, Vol. 40, pp. 618-632, DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.09.014 2. Material and methods の 2.1. Electro-catalysts and membrane-electrode assembly preparation, 3. Results and discussion の 3.1 Structure, morphology and surface chemistry of the Ir-Ru oxide catalyst, Fig. 1	1, 3, 4
X	SIRACUSANO, S. et al., Nanosized IrO _x and IrRuO _x electrocatalysts for the O ₂ evolution reaction in PEM water electrolyzers, Appl. Catal. B, 2014.09.16, Vol. 164, pp. 488-495, DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.005 2. Experimental の 2.1 Synthesis of electrocatalysts, 3. Results and discussion, Fig. 1	1, 3, 4
A	JP 2006-515389 A (エルテック・システムズ・コーポレーション) 25.05.2006 (2006 - 05 - 25) 全文	1-10
A	JP 10-273791 A (株式会社ジャパンエナジー) 13.10.1998 (1998 - 10 - 13) 全文	1-10
A	JP 2015-521102 A (ザ ユニバーシティ オブ コネチカット) 27.07.2015 (2015 - 07 - 27) 全文	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/015301

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2006-515389	A	25.05.2006	US	2004/0188247	A1	
					the whole document		
				WO	2004/094698	A1	
				EP	1616046	A1	
				CA	2519522	A	
				NO	20054896	L	
				TW	200427871	A	
				KR	10-2005-0111614	A	
				CN	1764743	A	
				RU	2005132644	A	
				BR	318205	A	
				ZA	200507569	A	
				BR	PI0318205	A	
				IL	170874	A	
				AR	42692	A	
				AU	2003294678	A	
				MX	PA05010056	A	
				EG	25166	A	
				DK	1616046	T	
				PT	1616046	E	
				ES	2428889	T	
JP	10-273791	A	13.10.1998	(ファミリーなし)			
JP	2015-521102	A	27.07.2015	US	2015/0141240	A1	
					the whole document		
				WO	2013/170138	A1	
				EP	2846909	A1	
				CN	104379260	A	
				KR	10-2015-0024815	A	