

(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
2011年8月18日(18.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/099498 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/88 (2006.01) *B01J 27/24* (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01) *C01B 21/082* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/052696
- (22) 国際出願日: 2011年2月9日(09.02.2011)
- (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 2010-028026 2010年2月10日(10.02.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 堀北 雅揮 (HORIKITA, Masaki) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 李建燦 (LEE, Kunchan) [KR/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 脇坂 安顕 (WAKIZAKA, Yasuaki) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 太田 健一郎(OTA, Kenichiro) [JP/JP]; 〒1840015 東京都小金井市貫井北町3-13-4 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).
- (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2011/099498 A1

(54) Title: METHOD OF PRODUCING FUEL CELL ELECTRODE CATALYST AND USES THEREOF

(54) 発明の名称: 燃料電池用電極触媒の製造方法ならびにその用途

(57) Abstract: Disclosed is a method of producing a fuel cell electrode catalyst that has a high oxygen reduction capacity, said method involving stable production steps and enabling the reduction of production costs. The disclosed method of producing a fuel cell electrode catalyst is characterized in that a mixture of a nitrogen-free organic compound and a transition metal-containing compound that includes oxygen in the molecule is subjected to a heat treatment at a temperature in the range of 500-1100°C in a nitrogen gas-containing atmosphere.

(57) 要約: 本発明は、高い酸素還元能を有する燃料電池用電極触媒について、製造工程の安定性を有し、製造コストを低減することができる製造方法を提供することを課題とする。本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法は、分子中に窒素を含まない有機化合物と分子中に酸素を含む遷移金属含有化合物との混合物を窒素ガス含有ガス雰囲気下、500~1100°Cで熱処理することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：燃料電池用電極触媒の製造方法ならびにその用途 技術分野

[0001] 本発明は燃料電池用電極触媒の製造方法、燃料電池用電極触媒およびその用途に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子型燃料電池は、固体高分子電解質をアノードとカソードとで挟み、アノードに燃料を供給し、カソードに酸素または空気を供給して、カソードで酸素が還元されて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。

[0003] 従来、燃料電池の反応速度を高め、燃料電池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（空気極）表面やアノード（燃料極）表面には、触媒を含む層（以下「燃料電池用触媒層」とも記す。）が設けられていた。

[0004] この触媒として、一般的に貴金属が用いられており、貴金属の中でも高い電位で安定であり、活性が高い白金、パラジウムなどの貴金属が主として用いられてきた。しかし、これらの貴金属は価格が高く、また資源量が限られていることから、代替可能な触媒の開発が求められていた。

[0005] また、カソード表面に用いる貴金属は酸性雰囲気下では溶解する場合があります、長期間に渡る耐久性が必要な用途には適さないという問題があった。このため酸性雰囲気下で腐食せず、耐久性に優れ、高い酸素還元能を有する触媒の開発が強く求められていた。

[0006] 貴金属代替触媒として、貴金属を一切使わない卑金属炭化物、卑金属酸化物、卑金属炭窒酸化物、カルコゲン化合物及び炭素触媒などが報告されている（例えば、特許文献1～特許文献4を参照）。これらの材料は白金などの貴金属材料に比べて、安価であり、資源量が豊富である。

[0007] しかしながら、特許文献1及び特許文献2においては、卑金属材料を含む

これらの触媒は実用的に十分な酸素還元能が得られていないという問題点がある。

[0008] また、特許文献3及び特許文献4においては、高い酸素還元触媒活性を示すが、燃料電池運転条件下での触媒の安定性が非常に低いことが問題点である。

[0009] このような貴金属代替触媒として、特許文献5及び特許文献6でのNb及びTi炭窒酸化物は上記性能を有効に発現できることから、特に注目されている。

[0010] 特許文献5及び特許文献6に開示された触媒は従来の貴金属代替触媒に比べてきわめて高性能であるが、その製造工程の一部において1600℃～1800℃という高温下での加熱処理が必要であった。(例えば特許文献5実施例1または特許文献6実施例1)

このような高温加熱処理は工業的には不可能ではないが困難をともない、設備費の高騰や運転管理の困難を招き、ひいては製造コストが高くなることからより安価に製造出来る方法の開発が望まれていた。

[0011] 本発明に比較的近い先行技術として特許文献7を挙げることができる。特許文献7には炭素、窒素及び酸素を含有するカーボン含有チタンオキシナイトライドの製造に関する技術が報告されている。

[0012] しかしながら、特許文献7に記載されている製造方法では、カーボン含有チタンオキシナイトライドを製造するために、窒素含有有機化合物とチタン前駆体との反応によるチタンオキシナイトライドの製造とフェノール樹脂とチタンオキシナイトライド前駆体との反応によるカーボン含有チタンオキシナイトライド製造の二段階合成が必要であり工程が複雑である。特に、チタンオキシナイトライド前駆体の製造は80℃で、攪拌、過熱、還流、冷却及び減圧濃縮などの複雑な工程が必要であるため、製造コストが高い。

[0013] また、フェノール樹脂は3次元網目構造を持つ熱硬化性樹脂であるため、金属酸化物と均一に混合して、反応させることが難しい。特に、フェノール樹脂の熱分解温度は400℃～900℃であるため、1000℃以下の温度

で、フェノール樹脂の完全分解による炭化反応が起こりにくい問題点もある。

- [0014] さらに、特許文献7には、その用途として太陽光集熱器用の薄膜が記されているだけで、電極触媒として有用性の高い粒状または繊維状などの形状を持つ金属炭窒酸化物の製造方法及びその用途は開示も検討もなされていない。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特開2004-303664号公報
特許文献2：国際公開第07/072665号パンフレット
特許文献3：US 2004/00967828
特許文献4：特開2005-19332号公報
特許文献5：国際公開第2009/031383パンフレット
特許文献6：国際公開第2009/107518パンフレット
特許文献7：特開2009-23887号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 本発明はこのような従来技術における問題点の解決を課題とする。
すなわち本発明の目的は、高温での熱処理（焼成）工程を設けることなく、遷移金属（チタン等）を用いた高い触媒活性を有する燃料電池用電極触媒を製造する方法を提供することである。
- [0017] また、本発明の他の目的は、低コストで、高い触媒活性を有する燃料電池用電極触媒を製造することができる燃料電池用電極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

- [0018] 本発明は、たとえば以下の（1）～（17）に関する。
- （1） 分子中に窒素を含まない有機化合物と分子中に酸素を含む遷移金属

含有化合物との混合物を500～1100℃、窒素ガス含有ガス雰囲気下で熱処理することを特徴とする燃料電池用電極触媒の製造方法。

(2) 分子中に窒素を含まない有機化合物が、アルコール類、ヒドロキシ類、ペルオキシ類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、カルボキシル類、エステル類、カルボニル類、チオール類、スルホ類、糖類及び窒素を含まない5員及び6員複素環化合物、並びに前記複素環化合物が2つ以上組み合わさってできた環状構造を持つ化合物及び錯体からなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする(1)に記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

(3) 分子中に窒素を含まない有機化合物が、(2)に記載の化合物の重合反応により得られた高分子化合物からなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする(1)に記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

(4) 分子中に窒素を含まない有機化合物が、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、フマル酸、酒石酸、シュウ酸、グルコース、マンノース、セルロース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、スクロース、ラクトース、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸からなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする(1)に記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

(5) 分子中に酸素を含む遷移金属含有化合物が、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル及びタングステンからなる群から選ばれる一種以上の金属(以下「金属M」または単に「M」ともいう。2種以上金属を含む場合は「金属M1」または単に「M1」とMの後に数字を記す。)を含む金属酸化物もしくは金属水酸化物または前記金属酸化物及び金属水酸化物の混合物からなることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

(6) 分子中に窒素を含まない有機化合物(2種以上の場合には全ての有機

化合物の総和モル数である。高分子化合物の場合はモノマーを基準とする。
)と分子中に酸素を含む遷移金属含有化合物(2種以上の場合は全ての金属の総和モル数である。)との混合物における前記有機化合物と前記遷移金属含有化合物の混合割合が、前記有機化合物および前記遷移金属含有化合物のモル数をそれぞれ x 、 y とした場合、 $0.01 \leq x/y \leq 100$ の範囲であることを特徴とする(1)~(5)のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

(7) 窒素ガス含有ガス中の窒素ガスの含有量が10~100体積%であることを特徴とする(1)~(6)のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

(8) 窒素ガス含有ガスが、さらに、全ガスに対して0.01~5体積%の水素ガスを含むことを特徴とする(1)~(7)のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

(9) 窒素ガス含有ガスが、さらに、全ガスに対して0.01~10体積%の酸素ガスを含むことを特徴とする(1)~(8)のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

(10) (1)~(9)のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法により製造された燃料電池用電極触媒であって、該燃料電池用電極触媒を構成する遷移金属元素、炭素、窒素および酸素の原子数の比(遷移金属元素:炭素:窒素:酸素)を $1:x:y:z$ とした場合に、 $0 < x \leq 3$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 3$ であることを特徴とする燃料電池用電極触媒。

(11) (1)~(9)のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法により製造された燃料電池用電極触媒であって、該燃料電池用電極触媒を構成する遷移金属元素M1、遷移金属元素M2(ただし、M1は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル及びタングステンからなる群より選択される1種の金属であり、M2は、前記群より選択されるM1とは異なる少なくとも1種の金属である。)、炭素、窒素および酸素の原子数の比(

遷移金属元素M1：遷移金属元素M2：炭素：窒素：酸素）を（1-a）：a：x：y：zとした場合に、 $0 < a \leq 0.5$ 、 $0 < x \leq 3$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 3$ であることを特徴とする燃料電池用電極触媒。

(12) BET法で算出される比表面積が $30 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする前記(10)または(11)に記載の燃料電池用電極触媒。

(13) (10)～(12)のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒を含むことを特徴とする燃料電池用触媒層。

(14) さらに電子伝導性物質を含むことを特徴とする(13)に記載の燃料電池用触媒層。

(15) 燃料電池用触媒層と多孔質支持層とを有する電極であって、前記燃料電池用触媒層が(14)に記載の燃料電池用触媒層であることを特徴とする電極。

(16) カソードとアノードと前記カソード及び前記アノードの間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体であって、前記カソード及び/または前記アノードが(15)に記載の電極であることを特徴とする膜電極接合体。

(17) (16)に記載の膜電極接合体を備えることを特徴とする燃料電池。

発明の効果

[0019] 本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法によれば、燃料電池用電極触媒を従来の方法よりも低温で製造することができるので、製造コストを削減することができ、製造工程の安定性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1] 図1は、実施例1の触媒(1)の粉末X線回折スペクトルである。
[図2] 図2は、実施例2の触媒(2)の粉末X線回折スペクトルである。
[図3] 図3は、実施例3の触媒(3)の粉末X線回折スペクトルである。
[図4] 図4は、実施例4の触媒(4)の粉末X線回折スペクトルである。
[図5] 図5は、比較例1の触媒(5)の粉末X線回折スペクトルである。

[図6] 図6は、比較例2の触媒(6)の粉末X線回折スペクトルである。

[図7] 図7は、比較例3の触媒(7)の粉末X線回折スペクトルである。

[図8] 図8は、比較例4の触媒(8)の粉末X線回折スペクトルである。

[図9] 図9は、実施例1の燃料電池用電極(1)の酸素還元能を評価した電流-電位曲線である。

[図10] 図10は、実施例2の燃料電池用電極(2)の酸素還元能を評価した電流-電位曲線である。

[図11] 図11は、実施例3の燃料電池用電極(3)の酸素還元能を評価した電流-電位曲線である。

[図12] 図12は、実施例4の燃料電池用電極(4)の酸素還元能を評価した電流-電位曲線である。

[図13] 図13は、比較例1の燃料電池用電極(5)の酸素還元能を評価した電流-電位曲線である。

[図14] 図14は、比較例2の燃料電池用電極(6)の酸素還元能を評価した電流-電位曲線である。

[図15] 図15は、比較例3の燃料電池用電極(7)の酸素還元能を評価した電流-電位曲線である。

[図16] 図16は、比較例4の燃料電池用電極(8)の酸素還元能を評価した電流-電位曲線である。

発明を実施するための形態

[0021] <燃料電池用電極触媒の製造方法>

本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法は、分子中に窒素を含まない有機化合物と分子中に酸素を含む遷移金属含有化合物との混合物を500~1100℃、窒素ガス含有ガス雰囲気下で熱処理することを特徴とする。

[0022] 前記分子中に酸素を含む遷移金属含有化合物は、遷移金属元素として、たとえば、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル及びタングステンからなる群から選ばれる一種以上の金属(以下「金属M」または単に「M

」ともいう。2種以上金属を含む場合は「金属M1」または単に「M1」とMの後に数字を記す。)を含有する。

- [0023] これらの中でも、コストおよび得られる触媒の性能の観点から、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルが好ましく、チタンおよびジルコニウムがさらに好ましい。
- [0024] 分子中に酸素を含む遷移金属含有化合物としては、前記遷移金属の酸化物または水酸化物を挙げることができ、また酸化物および水酸化物の混合物であってもよい。
- [0025] 上記金属の酸化物、水酸化物またはそれらの混合物を合成する手法は特に限定されないが、例えば、上記遷移金属のアルコキシドまたは金属塩を沈殿法または加水分解法を用いることにより合成することができる。また、遷移金属の錯体を形成し、有機化合物を混合した後に、合成してもよい。後者の手法では、得られる酸化物、水酸化物またはそれらの混合物の凝集を抑制することができ、高純度、高均質性を持つ有機化合物との混合物を得ることが可能である。遷移金属の錯体を形成するために用いるものとしては、分子中に窒素を含まなければ特に限定されないが、例えば、アセチルアセトン、エチレングリコールなどが挙げられる。
- [0026] 前記遷移金属のアルコキシドとしては特に限定されないが、好ましくは前記遷移金属のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシドおよびイソブトキシドであり、より好ましくはエトキシド、イソプロポキシドおよびブトキシドである。前記遷移金属アルコキシドは、1種のアルコキシ基を有していてもよく、2種以上のアルコキシ基を有していてもよい。
- [0027] 上記遷移金属の金属塩としては特に限定されないが、上記遷移金属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、硫化物、シアン化物、ホウ酸塩、リン酸塩、オキソ金属酸塩、臭化物、炭化物、窒化物、またはこれらの混合物が挙げられる。より好ましくは塩化物、硝酸塩および酢酸塩である。
- [0028] 分子中に窒素を含まない有機化合物としては、500℃～1100℃での

熱処理により熱分解しうるものならば特に制限されない。

- [0029] その中でも、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、フマル酸、酒石酸、シュウ酸、グルコース、マンノース、セルロース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、スクロース、ラクトース、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸からなる群から選ばれる一種以上であることが好ましい。また、上記化合物の重合反応により得られた高分子化合物からなる群から選ばれる一種以上であることも好ましい。
- [0030] さらに上記の中でも、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシドなどの水溶性高分子、グルコース、セルロース、フルクトースなどの糖質、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、フマル酸、酒石酸などの有機酸が好ましい。これらの化合物は、2種以上を混合して用いることもできる。
- [0031] 本発明において、分子中に窒素を含まない有機化合物を使用するのは、燃料電池用電極触媒の窒素源を、熱処理雰囲気を形成する窒素ガス含有ガスのみとするためである。従来は窒素雰囲気下で金属または金属化合物を窒素と反応させるには、窒素分子の解離温度である1200℃より高い温度での熱処理が必要であったが、分子中に窒素を含まない有機化合物を使用し、窒素ガス含有ガス中で熱処理することにより、より低温の熱処理温度で金属または金属化合物と窒素とを反応させることが可能となる。
- [0032] 分子中に窒素を含まない有機化合物と分子中に酸素を含む遷移金属含有化合物とを混合する方法は、それぞれが均一に混合できる方法であれば特に限定されないが、例えば、それぞれを溶媒中に溶解または分散溶媒中に分散させた後に、それぞれを混合し、溶媒または分散溶媒を除去することにより行われる。また、いずれか一方の溶液または分散溶媒に他方を混合した後、溶媒または分散溶媒を除去してもよい。
- [0033] 分子中に窒素を含まない有機化合物（2種以上の場合には全ての有機化合物

の総和モル数である。高分子化合物の場合はモノマーを基準とする。) および分子中に酸素を含む遷移金属含有化合物 (2種以上の場合には全ての遷移金属の総和モル数である。) のそれぞれのモル数を x 、 y とし、それらの比を x/y とすると、それぞれの混合割合としては、好ましくは $0.01 \leq x/y \leq 100$ であり、より好ましくは $0.1 \leq x/y \leq 10$ である。混合割合が前記範囲内であると、熱処理により遷移金属含有化合物に窒素が入りやすい傾向がある。

[0034] 前記混合物の熱処理温度は好ましくは $500 \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲であり、より好ましくは $800 \sim 1050^\circ\text{C}$ の範囲であり、さらに好ましくは $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲である。熱処理温度が前記範囲内であると、得られる燃料電池用電極触媒の結晶性および均一性が良好な点で好ましい。また、製造コストの低減および製造工程の安全性の向上を図ることができる。前記熱処理温度が 500°C 未満であると、分子中に窒素を含まない有機化合物と分子中に酸素を含む遷移金属含有化合物との混合物である前駆体と焼成ガス中の窒素ガスとの反応性が悪くなり、生成物に窒素が取り込まれにくくなる。 1100°C より高いと、粒子径が大きくなり、比表面積が小さくなる傾向がある。さらに、製造コストの低減および製造工程の安定性の向上を図れなくなる。

[0035] 本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法においては、上記のように、従来の方法よりも低温での熱処理によって燃料電池用電極触媒を得ることができる。このため、本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法においては、安全に、かつ低コストで燃料電池用電極触媒を得ることが可能になる。本発明において、このように低温での熱処理によっても結晶性及び均一性が良好で、活性が高い燃料電池用電極触媒を得ることができるのは、 1100°C 以下の温度範囲において、有機化合物の熱分解による活性化された炭素および焼成ガス中の窒素が金属酸化物または水酸化物と反応しやすくなり、金属酸化物または水酸化物の一部の酸素と置換することで、好ましい遷移金属元素、炭素、窒素および酸素の組成比を持つ燃料電池用電極触媒を得ることができる。

めだと考えられる。

- [0036] 前記混合物の熱処理は、窒素ガス含有ガス雰囲気下で行われる。窒素ガス含有ガス雰囲気下で熱処理することにより原料である遷移金属含有化合物の有機化合物の熱分解に伴う炭化反応が進行すると同時に窒素ガスによる窒化反応が進行する。窒素ガス含有ガスとしては、熱処理により燃料電池用電極触媒が効率的に製造される限り特に制限はなく、窒素ガスの他、窒素ガスと水素ガスとの混合ガスおよび窒素ガスとアルゴンとの混合ガス等が挙げられ、酸素ガスを含んでいてもよい。
- [0037] 窒素ガス含有ガス中の窒素ガスの含有量は、好ましくは10～100体積%であり、より好ましくは50～100体積%である。
- [0038] 窒素ガス含有ガスが水素ガスを含有する場合、水素ガスの含有量は、0.01～5体積%であることが好ましい。
- [0039] また窒素ガス含有ガスは、0.01～10体積%の酸素ガスを含んでいてもよい。
- [0040] 熱処理雰囲気の圧力は特に限定されず、製造の安定性とコストなどを考慮して、大気圧下で熱処理を行うことができる。
- [0041] 前記混合物の熱処理について、前記記載の焼成温度までの昇温速度は特に限定されないが、例えば、1～100℃/分が好ましく、より好ましくは5～50℃/分である。また、昇温後の保持時間は、炭化反応および窒化反応を進行させることができれば特に限定されないが、得られる燃料電池用電極触媒の粒子サイズおよび製造コストなどを考慮すると、10分～5時間が好ましく、より好ましくは30分～3時間である。
- [0042] 燃料電池用電極触媒の形状は、好ましい遷移金属元素、炭素、窒素および酸素の組成比を持ち、かつ燃料電池電極触媒としての十分な酸素還元能を有する限り、特に限定はされないが、例えば、粒子状、繊維状、シート状、多孔体構造などが挙げられる。
- [0043] 燃料電池用電極触媒は、高い導電性、安定性および高比表面積が要求される。そのため、上記の製造工程中または工程後に燃料電池用電極触媒を担体

に担持することもできる。担体としては、導電性および安定性が高く、比表面積が大きいものであれば特に限定されないが、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、多孔体カーボン、カーボンナノホーン、フラーレン、グラファイト、グラフェン、黒鉛、導電性セラミックおよび多孔体導電性セラミックなどが挙げられる。担体の形状と大きさは特に限定されないが、担持される燃料電池用電極触媒の触媒活性などを考慮すると、担体の粒子径は10～1000 nmが好ましく、より好ましくは10～100 nmである。

[0044] また、前記分子中に窒素を含まない有機化合物または前記分子中に酸素を含む遷移金属含有化合物の性状によっては、熱処理により得られる触媒の凝集状態が不均一であることがある。このような場合に、前記触媒を解砕することにより、微細で、粒径がより均一な触媒を得ることができる。

[0045] 燃料電池用電極触媒を解砕する方法としては特に限定されないが、例えば、ロール転動ミル、ボールミル、小径ボールミル（ビーズミル）、媒体攪拌ミル、気流粉碎機、乳鉢、自動混練乳鉢、槽解機およびジェットミルを用いることができ、触媒が少量であれば、好ましくは、乳鉢、自動混練乳鉢、またはバッチ式のボールミルが用いられ、触媒が多量であり連続的な混合、解砕処理を行う場合には、好ましくはジェットミルが用いられる。

[0046] <触媒>

本発明の燃料電池用電極触媒は、上述した本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法により製造されることを特徴としている（以下、上述した本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法により製造される燃料電池用電極触媒を「触媒（A）」ともいう）。

前記触媒（A）を構成する遷移金属元素、炭素、窒素および酸素の原子数の比を遷移金属元素：炭素：窒素：酸素＝1：x：y：zと表すと、好ましくは $0 < x \leq 3$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 3$ である。

[0047] 電極触媒の活性が高いことから、xの範囲は、より好ましくは $0.3 \leq x \leq 2.5$ 、さらに好ましくは $0.5 \leq x \leq 2.0$ であり、特に好ましくは0

、 $7 \leq x \leq 1.5$ であり、 y の範囲は、より好ましくは $0.01 \leq y \leq 1.5$ 、さらに好ましくは $0.02 \leq y \leq 0.5$ であり、特に好ましくは $0.03 \leq y \leq 0.4$ であり、 z の範囲は、より好ましくは $0.2 \leq z \leq 2.5$ であり、さらに好ましくは $0.3 \leq z \leq 2.0$ であり、特に好ましくは $0.5 \leq z \leq 1.5$ である。

[0048] また、前記触媒 (A) が、前記遷移金属元素として、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタルおよびタングステンからなる群から選択される1種の遷移金属元素M1、および前記群より選択される遷移金属元素M1とは異なる少なくとも1種の遷移金属元素M2を含む場合には、前記触媒 (A) を構成する遷移金属元素M1、遷移金属元素M2、炭素、窒素および酸素の原子数の比を、遷移金属元素M1 : 遷移金属元素M2 : 炭素 : 窒素 : 酸素 = $(1 - a) : a : x : y : z$ と表すと、好ましくは、 $0 < a \leq 0.5$ 、 $0 < x \leq 3$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 3$ である。前記触媒 (A) は、このように遷移金属元素M2を含むと、より性能が高くなる。

[0049] 電極触媒の活性が高いことから、 x 、 y および z の好ましい範囲は上述のとおりであり、 a の範囲は、好ましくは $0.01 \leq a \leq 0.5$ 、さらに好ましくは $0.02 \leq a \leq 0.4$ 、特に好ましくは $0.03 \leq a \leq 0.3$ である。

[0050] 前記 a 、 x 、 y および z の値は、後述する実施例で採用した方法により測定した場合の値である。

[0051] <遷移金属元素M2が存在することにより発揮されると予想される効果>
遷移金属元素M2 (チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタルおよびタングステンからなる群から選択される遷移金属元素M1とは異なる少なくとも1種の金属元素) が存在することにより予想される効果は以下のとおりである。

[0052] (1) 遷移金属元素M2または遷移金属元素M2を含む化合物が、電極触

媒を合成する際に、遷移金属元素M 1原子と窒素原子との結合を形成するための触媒として作用している。

[0053] (2) 遷移金属元素M 1が溶出するような高電位、高酸化性雰囲気下で電極触媒を使用する場合であっても、遷移金属元素M 2が不動態化することによって、遷移金属元素M 1のさらなる溶出を防ぐ。

[0054] (3) 熱処理の際に、熱処理物の焼結、すなわち比表面積の低下を防ぐ。

[0055] (4) 電極触媒中に遷移金属元素M 1および遷移金属元素M 2が存在することにより、双方の金属元素が隣接しあう部位において、電荷の偏りが生じ、金属元素として遷移金属元素M 1のみを有する電極触媒ではなしえない、基質の吸着もしくは反応、または生成物の脱離が発生する。

[0056] 本発明の触媒(A)は、好ましくは、遷移金属元素、炭素、窒素および酸素の各原子を有し、前記遷移金属元素の酸化物、炭化物または窒化物単独あるいはこれらのうちの複数の結晶構造を有する。前記触媒(A)に対するX線回折分析による結晶構造解析の結果と、元素分析の結果とから判断すると、前記触媒(A)は、前記遷移金属元素の酸化物構造を有したまま、酸化物構造の酸素原子のサイトを炭素原子または窒素原子で置換した構造、あるいは前記遷移金属元素の炭化物、窒化物または炭窒化物の構造を有したまま、炭素原子または窒素原子のサイトを酸素原子で置換した構造を有するか、あるいはこれらの構造を含む混合物ではないかと推測される。

[0057] <BET比表面積>

本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法によれば、比表面積の大きな燃料電池用電極触媒が製造され、本発明の触媒(A)のBET法で算出される比表面積は、好ましくは $30 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0058] 前記触媒(A)の、下記測定法(A)に従って測定される酸素還元開始電位は、可逆水素電極を基準として好ましくは 0.5 V (vs. RHE) 以上、より好ましくは 0.6 V (vs. RHE) 以上、さらに好ましくは 0.7 V (vs. RHE) 以上である。

〔測定法（A）：

電子伝導性物質であるカーボンに分散させた触媒が1質量%となるように、該触媒およびカーボンを溶剤中に入れ、超音波で攪拌し懸濁液を得る。なお、カーボンとしては、カーボンブラック（比表面積：100～300m²/g）（例えばキャボット社製 XC-72）を用い、触媒とカーボンとが質量比で95：5になるように分散させる。また、溶剤としては、イソプロピルアルコール：水（質量比）＝2：1を用いる。

- [0059] 前記懸濁液を、超音波をかけながら10μLを採取し、すばやくグラッシーカーボン電極（直径：5.2mm）上に滴下し、120℃で5分間乾燥させる。乾燥することにより触媒を含む燃料電池用触媒層が、グラッシーカーボン電極上に形成される。この滴下および乾燥操作を、カーボン電極表面に1.0mg以上の燃料電池触媒層が形成されるまで行う。
- [0060] 次いでナフィオン（NAFION（登録商標））（デュポン社 5%NAFION（登録商標）溶液（DE521））をイソプロピルアルコールで10倍に希釈したものを、さらに前記燃料電池用触媒層上に10μL滴下する。これを、120℃で1時間乾燥する。
- [0061] このようにして、得られた電極を用いて、酸素雰囲気および窒素雰囲気では、0.5mol/Lの硫酸水溶液中、30℃の温度で、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、5mV/秒の電位走査速度で分極することにより電流－電位曲線を測定した際の、酸素雰囲気での還元電流と窒素雰囲気での還元電流とに0.2μA/cm²以上の差が現れ始める電位を酸素還元開始電位とする。]

本発明において、酸素還元電流密度は、以下のとおり求めることができる。

- [0062] まず、上記測定法（A）の結果から、0.65V（vs. RHE）における、酸素雰囲気での還元電流と窒素雰囲気での還元電流との差を算出する。算出した値を、さらに電極面積で除した値を酸素還元電流密度（mA/cm²）とする。

[0063] また、本発明の燃料電池用電極触媒の酸素還元電流密度は、 0.02 mA/cm^2 以上であることが好ましく、 0.5 mA/cm^2 以上であることがより好ましく、 1.0 mA/cm^2 以上であることが特に好ましい。また、酸素還元電流密度は高い程好ましく、その上限としては、特に制限されないが、 100 mA/cm^2 である。

[0064] <用途>

本発明の触媒（A）は、白金触媒の代替触媒として使用することができる。

[0065] 本発明の燃料電池用触媒層は、前記触媒（A）を含むことを特徴としている。

[0066] 燃料電池用触媒層には、アノード触媒層、カソード触媒層があるが、前記触媒（A）はいずれにも用いることができる。前記触媒（A）は、耐久性に優れ、酸素還元能が大きいので、カソード触媒層に用いることが好ましい。

[0067] 本発明の燃料電池用触媒層には、さらに電子伝導性粉末を含むことが好ましい。前記触媒（A）を含む燃料電池用触媒層がさらに電子伝導性粉末を含む場合には、還元電流をより高めることができる。電子伝導性粉末は、前記触媒（A）に、電気化学的反応を誘起させるための電氣的接点を生じさせるため、還元電流を高めると考えられる。

[0068] 前記電子伝導性粒子は通常、触媒の担体として用いられる。

[0069] 前記触媒（A）はある程度の導電性を有するが、触媒（A）により多くの電子を与える、あるいは、反基質が触媒（A）から多くの電子を受け取るために、触媒（A）に、導電性を付与するための担体粒子を混合してもよい。

[0070] 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ため、また、安価に小粒径のものを入手しやすく、耐薬品性、耐高電位性に優れるため、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。すなわち

燃料電池用触媒層としては、前記触媒（A）と炭素とを含むことが好ましい。

[0071] 炭素としては、カーボンブラック、グラファイト、黒鉛、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、フラーレン、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、5～1000nmであることが好ましく、10～100nmであることがよりに好ましい。

[0072] 電子伝導性粒子が炭素からなる場合、前記触媒（A）と電子伝導性粒子との重量比（触媒：電子伝導性粒子）は、好ましくは4：1～1000：1である。

[0073] 前記導電性高分子としては特に限定は無いが、例えばポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリアニリン、ポリアルキルアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリインドール、ポリ-1,5-ジアミノアントラキノン、ポリアミノジフェニル、ポリ（o-フェニレンジアミン）、ポリ（キノリニウム）塩、ポリピリジン、ポリキノキサリン、ポリフェニルキノキサリン等が挙げられる。これらの中でも、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェンが好ましく、ポリピロールがより好ましい。

[0074] 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））（デュポン社 5%NAFION（登録商標）溶液（DE521）など）、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））（デュポン社 5%NAFION（登

録商標) 溶液 (DE521)) が好ましい。

- [0075] 本発明の燃料電池用触媒層は、アノード触媒層またはカソード触媒層のいずれにも用いることができる。本発明の燃料電池用触媒層は、高い酸素還元能を有し、酸性電解質中において高電位であっても腐蝕しがたい触媒を含むため、燃料電池のカソードに設けられる触媒層 (カソード用触媒層) として有用である。特に固体高分子型燃料電池が備える膜電極接合体のカソードに設けられる触媒層に好適に用いられる。
- [0076] 前記触媒 (A) を、担体である前記電子伝導性粒子上に分散させる方法としては、気流分散、液中分散等の方法が挙げられる。液中分散は、溶媒中に触媒 (A) および電子伝導性粒子を分散したものを、燃料電池用触媒層形成工程に使用できるため好ましい。液中分散としては、オリフィス収縮流による方法、回転せん断流による方法または超音波による方法等が挙げられる。液中分散の際、使用される溶媒は、触媒 (A) や電子伝導性粒子を浸食することがなく、分散できるものであれば特に制限はないが、揮発性の液体有機溶媒または水等が一般に使用される。
- [0077] また、触媒 (A) を、前記電子伝導性粒子上に分散させる際、さらに上記電解質と分散剤とを同時に分散させてもよい。
- [0078] 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、前記触媒 (A) と電子伝導性粒子と電解質とを含む懸濁液を、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、スプレー法などが挙げられる。また、前記触媒 (A) と電子伝導性粒子と電解質とを含む懸濁液を、塗布法またはろ過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。
- [0079] 本発明の電極は、前記燃料電池用触媒層と多孔質支持層とを有することを特徴としている。
- [0080] 本発明の電極はカソードまたはアノードのいずれの電極にも用いることができる。本発明の電極は、耐久性に優れ、触媒能が大きいので、カソードに

用いるとより産業上の優位性が高い。

- [0081] 多孔質支持層とは、ガスを拡散する層（以下「ガス拡散層」とも記す。）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特に限定はされないが、一般的にはカーボンペーパー、カーボクロスなどの炭素系多孔質材料や、軽量化のためにステンレス、耐食材を被服したアルミニウム箔が用いられる。
- [0082] 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前記アノードの間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体であって、前記カソードおよび／または前記アノードが、前記電極であることを特徴としている。
- [0083] 電解質膜としては、例えば、パーフルオロスルホン酸系を用いた電解質膜または炭化水素系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。
- [0084] また本発明の燃料電池は、前記膜電極接合体を備えることを特徴としている。
- [0085] 燃料電池の電極反応はいわゆる 3 相界面（電解質 - 電極触媒 - 反応ガス）で起こる。燃料電池は、使用される電解質などの違いにより数種類に分類され、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）等がある。中でも、本発明の膜電極接合体は、固体高分子型燃料電池に使用することが好ましい。
- [0086] 本発明の触媒（A）を用いた燃料電池は性能が高く、また、白金を触媒として用いた場合と比較してきわめて安価であるという特徴を持つ。本発明の燃料電池は、発電機能、発光機能、発熱機能、音響発生機能、運動機能、表示機能および充電機能からなる群より選ばれる少なくとも一つの機能を有し燃料電池を備える物品の性能、特に携帯可能な物品の性能を向上させることができる。前記燃料電池は、好ましくは物品の表面または内部に備えられる。

[0087] <本発明の燃料電池を備えた物品の具体例>

本発明の燃料電池を備えることができる前記物品の具体例としては、ビル、家屋、テント等の建築物、蛍光灯、LED等、有機EL、街灯、屋内照明、信号機等の照明器具、機械、車両そのものを含む自動車用機器、家電製品、農業機器、電子機器、携帯電話等を含む携帯情報端末、美容機材、可搬式工具、風呂用品トイレ用品等の衛生機材、家具、玩具、装飾品、掲示板、クーラーボックス、屋外発電機などのアウトドア用品、教材、造花、オブジェ、心臓ペースメーカー用電源、ペルチェ素子を備えた加熱および冷却器用の電源が挙げられる。

実施例

[0088] 以下に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0089] また、実施例および比較例における各種測定は、下記の方法により行った。

[0090] [分析方法]

1. 粉末X線回折

理学電機株式会社製 ロータフレックスを用いて、試料の粉末X線回折を行った。

[0091] 各試料の粉末X線回折における回折線ピークの本数は、信号(S)とノイズ(N)の比(S/N)が2以上で検出できるシグナルを1つのピークとしてみなして数えた。

[0092] なお、ノイズ(N)は、ベースラインの幅とした。

2. 元素分析

炭素：試料約0.1gを量り取り、堀場製作所 EMIA-110で測定を行った。

[0094] 窒素・酸素：試料約0.1gを量り取り、Ni-Cupに封入後、ON分析装置で測定を行った。

[0095] チタン：試料約0.1gを白金皿に量り取り、酸を加えて加熱分解した。

この加熱分解物を定容後、希釈し、ICP-MSで定量を行った。

[0096] 3. BET比表面積

試料を0.15g採取し、全自動BET比表面積測定装置 マックソープ（株）マウンテック製）で比表面積測定を行った。前処理時間、前処理温度は、それぞれ30分、200°Cに設定した。

[0097] [実施例1]

1. 触媒の調製

30%硫酸チタン溶液（和光純薬製）18.24gを蒸留水に加え、1000mlの溶液を作成した。作成した溶液を28%アンモニア水（和光純薬製）100mlと蒸留水200mlとの混合溶液に滴下し、水酸化チタンの沈殿を得た。得られた水酸化チタンを含む反応液を遠心分離することによりゲル状の水酸化チタンを得た。ポリビニルアルコール（和光純薬製、平均重合度1000）2.008gを蒸留水50mlに溶解させ、得られたゲル状の水酸化チタン6.5gと混合した。その後、溶媒を除去した。得られた混合粉末を管状炉において、1000°Cで3時間、窒素ガス雰囲気中で熱処理することにより、燃料電池用電極触媒（以下「触媒（1）」とも記す。）が得られた。

[0098] 触媒（1）の粉末X線回折スペクトルを図1に示す。立方晶構造を持つチタン化合物およびルチル構造を持つ酸化チタンの回折線ピークが観測された。

[0099] また、触媒（1）の元素分析結果を表1に示す。炭素、窒素および酸素の存在が確認され、熱処理温度1000°Cで窒素が反応し、結晶格子内に入ることが確認された。

[0100] 触媒（1）のBET比表面積は213m²/gであった。

[0101] 2. 燃料電池用電極の製造

触媒（1）0.095gとカーボン（キャボット社製 XC-72）0.005gとを、イソプロピルアルコール：純水=2：1の質量比で混合した溶液10gに入れ、超音波で攪拌、懸濁して混合した。この混合物30μl

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、120°Cで1時間乾燥し、カーボン電極表面に1.0 mg以上の燃料電池触媒層が形成された。さらに、ナフィオン（NAFION（登録商標））（デュポン社 5% NAFION（登録商標）溶液（DE521））を10倍にイソプロピルアルコールで希釈したもの10 μ lを塗布し、120°Cで1時間乾燥し、燃料電池用電極（1）を得た。

[0102] 3. 酸素還元能の評価

作製した燃料電池用電極（1）を、酸素雰囲気および窒素雰囲気、0.5 mol/L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。

[0103] 上記測定結果から、酸素雰囲気での還元電流と窒素雰囲気での還元電流とに0.2 μ A/cm²以上差が現れ始める電位を酸素還元開始電位とした。また、0.65 V (vs. RHE)における、酸素雰囲気での還元電流と窒素雰囲気での還元電流との差を算出した。算出した値を、さらに電極面積で除した値を酸素還元電流密度 (mA/cm²) とした。

[0104] 酸素還元開始電位および酸素還元電流密度により、作製した燃料電池用電極（1）の触媒能を評価した。

[0105] すなわち、酸素還元開始電位が高いほど、酸素還元電流密度が大きいほど、燃料電池用電極における触媒の触媒能が高いことを示す。

[0106] 図9に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

[0107] 実施例1で作製した触媒（1）は、酸素還元開始電位が0.83 V (vs. RHE)、酸素還元電流密度が0.18 mA/cm²であった。

[0108] [実施例2]

1. 触媒の調製

30%硫酸チタン溶液18.24 g（和光純薬製）を蒸留水に加え、100 mlの溶液を作成した。作成した溶液を28%アンモニア水（和光純薬製）100 mlと蒸留水200 mlとの混合溶液に滴下し、水酸化チタンの沈

殿を得た。得られた水酸化チタンを含む反応液を遠心分離することによりゲル状の水酸化チタンを得た。ポリビニルアルコール（和光純薬製、平均重合度1000）2.008gを蒸留水50mlに溶解させ、得られたゲル状の水酸化チタン6.5gと混合した。その後、溶媒を除去した。得られた混合粉末を管状炉において、800℃で3時間、窒素ガス雰囲気中で熱処理することにより、燃料電池用電極触媒（以下「触媒（2）」とも記す。）が得られた。

[0109] 触媒（2）の粉末X線回折スペクトルを図2に示す。立方晶構造を持つチタン化合物、アナターゼ構造を持つ酸化チタンおよびルチル構造を持つ酸化チタンの回折線ピークが観測された。

[0110] また、触媒（2）の元素分析結果を表1に示す。炭素、窒素および酸素の存在が確認され、熱処理温度800℃で窒素が反応し、結晶格子内に入ることが確認された。

[0111] 触媒（2）のBET比表面積は243m²/gであった。

[0112] 2. 燃料電池用電極の製造

前記触媒（2）を用いた以外は実施例1と同様にして燃料電池用電極（2）を得た。

[0113] 3. 酸素還元能の評価

前記燃料電池用電極（2）を用いた以外は実施例1と同様にして触媒能を評価した。

[0114] 図10に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

[0115] 実施例2で作製した触媒（2）は、酸素還元開始電位が0.78V（vs RHE）、酸素還元電流密度が0.08mA/cm²であった。

[0116] [実施例3]

1. 触媒の調製

30%硫酸チタン溶液18.24g（和光純薬製）を蒸留水に加え、100mlの溶液を作成した。作成した溶液を28%アンモニア水（和光純薬製）100mlと蒸留水200mlとの混合溶液に滴下し、水酸化チタンの沈

殿を得た。得られた水酸化チタンを含む反応液を遠心分離することによりゲル状の水酸化チタンを得た。グルコース（純正化学製）1.396 gを蒸留水50 mlに溶解させ、得られたゲル状の水酸化チタン6.5 gと混合した。その後、溶媒を除去した。得られた混合粉末を管状炉において、1000℃で3時間、窒素ガス雰囲気中で熱処理することにより、燃料電池用電極触媒（以下「触媒（3）」とも記す。）が得られた。

[0117] 触媒（3）の粉末X線回折スペクトルを図3に示す。立方晶構造を持つチタン化合物およびルチル構造を持つ酸化チタンの回折線ピークが観測された。

[0118] また、触媒（3）の元素分析結果を表1に示す。炭素、窒素および酸素の存在が確認され、熱処理温度1000℃で窒素が反応し、結晶格子内に入ることが確認された。

[0119] 触媒（3）のBET比表面積は223 m²/gであった。

[0120] 2. 燃料電池用電極の製造

前記触媒（3）を用いた以外は実施例1と同様にして燃料電池用電極（3）を得た。

[0121] 3. 酸素還元能の評価

前記燃料電池用電極（3）を用いた以外は実施例1と同様にして触媒能を評価した。

[0122] 図11に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

[0123] 実施例3で作製した触媒（3）は、酸素還元開始電位が0.86 V（vs RHE）、酸素還元電流密度が0.59 mA/cm²であった。

[0124] [実施例4]

1. 触媒の調製

30%硫酸チタン溶液（和光純薬製）18.24 gおよび酢酸鉄（Aldrich社製）1.823 gを蒸留水に加え、100 mlの溶液を作成した。作成した溶液を28%アンモニア水（和光純薬製）100 mlと蒸留水200 mlとの混合溶液に滴下し、水酸化チタンの沈殿を得た。得られた水酸

化チタンを含む反応液を遠心分離することによりゲル状の水酸化チタンを得た。ポリビニルアルコール（和光純薬製、平均重合度1000）2.008gを蒸留水50mlに溶解させ、得られたゲル状の水酸化チタン6.5gと混合した。その後、溶媒を除去した。得られた混合粉末を管状炉において、1000℃で3時間、窒素ガス雰囲気中で熱処理することにより、燃料電池用電極触媒（以下「触媒（4）」とも記す。）が得られた。

[0125] 触媒（4）の粉末X線回折スペクトルを図4に示す。立方晶構造を持つチタン化合物およびルチル構造を持つ酸化チタンの回折線ピークが観測された。

[0126] また、触媒（4）の元素分析結果を表1に示す。炭素、窒素および酸素の存在が確認され、熱処理温度1000℃で窒素が反応し、結晶格子内に入ることが確認された。

[0127] 触媒（4）のBET比表面積は210m²/gであった。

[0128] 2. 燃料電池用電極の製造

前記触媒（4）を用いた以外は実施例1と同様にして燃料電池用電極（4）を得た。

[0129] 3. 酸素還元能の評価

前記燃料電池用電極（4）を用いた以外は実施例1と同様にして触媒能を評価した。

[0130] 図12に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

[0131] 実施例4で作製した触媒（4）は、酸素還元開始電位が0.83V（vs RHE）、酸素還元電流密度が0.39mA/cm²であった。

[0132] [比較例1]

1. 触媒の調製

30%硫酸チタン溶液（和光純薬製）18.24gを蒸留水に加え、100mlの溶液を作成した。作成した溶液を28%アンモニア水（和光純薬製）100mlと蒸留水200mlとの混合溶液に滴下し、水酸化チタンの沈殿を得た。得られた水酸化チタンを含む反応液を遠心分離することによりゲ

ル状の水酸化チタンを得た。ポリビニルアルコール（和光純薬製、平均重合度1000）2.008gを蒸留水50mlに溶解させ、得られたゲル状の水酸化チタン6.5gと混合した。その後、溶媒を除去した。得られた混合粉末を管状炉において、1000℃で3時間、アルゴン雰囲気中で熱処理することにより、燃料電池用電極触媒（以下「触媒（5）」とも記す。）が得られた。

[0133] 触媒（5）の粉末X線回折スペクトルを図5に示す。ルチル構造を持つ酸化チタンの回折線ピークのみが観測された。

[0134] また、触媒（5）の元素分析結果を表1に示す。炭素および酸素の存在が確認された。熱処理雰囲気をアルゴンとすると、窒素源がないため、結晶格子内に窒素が入らないことが確認された。

[0135] 触媒（5）のBET比表面積は187m²/gであった。

[0136] 2. 燃料電池用電極の製造

前記触媒（5）を用いた以外は実施例1と同様にして燃料電池用電極（5）を得た。

[0137] 3. 酸素還元能の評価

前記燃料電池用電極（5）を用いた以外は実施例1と同様にして触媒能を評価した。

[0138] 図13に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

[0139] 比較例1で作製した触媒（5）は、酸素還元開始電位が0.75V（vs. RHE）、酸素還元電流密度が、0.04mA/cm²であり、アルゴン雰囲気中で熱処理した場合は、窒素雰囲気中で熱処理した場合に比べ、触媒能が低いことがわかった。

[0140] [比較例2]

1. 触媒の調製

30%硫酸チタン溶液18.24g（和光純薬製）を蒸留水に加え、100mlの溶液を作成した。作成した溶液を28%アンモニア水（和光純薬製）100mlと蒸留水200mlとの混合溶液に滴下し、水酸化チタンの沈

殿を得た。得られた水酸化チタンを含む反応液を遠心分離することによりゲル状の水酸化チタンを得た。得られたゲル状の水酸化チタン6.5gを有機化合物と混合せず、80°Cで真空乾燥させた。得られた粉末を管状炉において、1000°Cで3時間、窒素ガス雰囲気中で熱処理することにより、燃料電池用電極触媒（以下「触媒（6）」とも記す。）が得られた。

[0141] 触媒（6）の粉末X線回折スペクトルを図6に示す。ルチル構造を持つ酸化チタンの回折線ピークのみが観測された。

[0142] また、触媒（6）の元素分析結果を表1に示す。酸素の存在のみが確認された。そのため、有機化合物を用いない場合は熱処理雰囲気が窒素でも、窒素とは反応せず、結晶格子内に窒素が入らないことが確認された。

[0143] 触媒（6）のBET比表面積は12m²/gであった。

[0144] 2. 燃料電池用電極の製造

前記触媒（6）を用いた以外は実施例1と同様にして燃料電池用電極（6）を得た。

[0145] 3. 酸素還元能の評価

前記燃料電池用電極（6）を用いた以外は実施例1と同様にして触媒能を評価した。

[0146] 図14に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

[0147] 比較例2で作製した触媒（6）は、酸素還元開始電位が0.60V（vs RHE）、酸素還元電流密度が0mA/cm²であり、有機化合物を用いない場合は、有機化合物を用いた場合と比べ、触媒能が非常に低いことがわかった。

[0148] [比較例3]

1. 触媒の調製

30%硫酸チタン溶液（和光純薬製）18.24gを蒸留水に加え、1000mlの溶液を作成した。作成した溶液を28%アンモニア水（和光純薬製）100mlと蒸留水200mlとの混合溶液に滴下し、水酸化チタンの沈殿を得た。得られた水酸化チタンを含む反応液を遠心分離することによりゲ

ル状の水酸化チタンを得た。ポリビニルアルコール（和光純薬製、平均重合度1000）2.008gを蒸留水50mlに溶解させ、得られたゲル状の水酸化チタン6.5gと混合した。その後、溶媒を除去した。得られた混合粉末を管状炉において、1200℃で3時間、窒素ガス雰囲気中で熱処理することにより、燃料電池用電極触媒（以下「触媒（7）」とも記す。）が得られた。

[0149] 触媒（7）の粉末X線回折スペクトルを図7に示す。ルチル構造を持つ酸化チタンの回折線ピークは確認されず、立方晶構造を持つチタン炭窒酸化物の回折線ピークのみが観測された。

[0150] また、触媒（7）の元素分析結果を表1に示す。炭素、窒素および酸素の存在が確認され、熱処理温度が1200℃ではより窒素と反応し、構造内に窒素が多く入り、酸素が少なくなる傾向が確認された。

[0151] 触媒（7）のBET比表面積は162m²/gであった。

[0152] 2. 燃料電池用電極の製造

前記触媒（7）を用いた以外は実施例1と同様にして燃料電池用電極（7）を得た。

[0153] 3. 酸素還元能の評価

前記燃料電池用電極（7）を用いた以外は実施例1と同様にして触媒能を評価した。

[0154] 図15に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

[0155] 比較例3で作製した触媒（7）は、酸素還元開始電位が0.73V（vs RHE）、酸素還元電流密度が0mA/cm²であり、熱処理温度を1000℃から1200℃にすることで、触媒能が低下することがわかった。

[0156] [比較例4]

1. 触媒の調製

酸化チタン（昭和電工製、スーパータイタニアF6）3.52gとカーボン（キャボット社製、Vulcan72）1.32gとを乳鉢で十分に粉砕して混合した。この混合粉末を管状炉において、1000℃で3時間、窒素

雰囲気中で熱処理した。その後、得られた粉末 1.0 g を管状炉において、1000°C で 3 時間、2 体積% の酸素ガス、4 体積% の水素ガスおよび 94 体積% の窒素ガスからなる窒素ガス含有ガス雰囲気下で熱処理することにより、燃料電池用電極触媒（以下「触媒（8）」とも記す。）が得られた。

[0157] 触媒（8）の粉末 X 線回折スペクトルを図 8 に示す。ルチル構造を持つ酸化チタンの回折線ピークのみが観測された。

[0158] また、触媒（8）の元素分析結果を表 1 に示す。酸素の存在のみが確認された。そのため、この合成条件ではカーボンが酸化チタンと反応することはなく、熱処理雰囲気の窒素も構造内に入らないということがわかった。

[0159] 触媒（8）の BET 比表面積は $8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0160] 2. 燃料電池用電極の製造

前記触媒（8）を用いた以外は実施例 1 と同様にして燃料電池用電極（8）を得た。

[0161] 3. 酸素還元能の評価

前記燃料電池用電極（8）を用いた以外は実施例 1 と同様にして触媒能を評価した。

[0162] 図 16 に、上記測定により得られた電流-電位曲線を示す。

[0163] 比較例 4 で作製した触媒（8）は、酸素還元開始電位が 0.66 V (vs. RHE) 、酸素還元電流密度が 0.02 mA/cm^2 であり、この合成条件では触媒としての酸素還元能が非常に低いことがわかった。

[0164] 前記実施例および比較例で得られた燃料電池用電極触媒の酸素還元開始電位および酸素還元電流密度を表 2 にまとめた。

[0165]

[表1]

各燃料電池用電極触媒の元素分析結果 (質量%)

	有機化合物	熱処理条件	Ti	Fe	C	N	O	組成
実施例1	ポリビニルアルコール	N ₂ , 1000°C	64.3	—	14	1.7	20	TiC _{0.87} N _{0.09} O _{0.93}
実施例2	ポリビニルアルコール	N ₂ , 800°C	67.1	—	12	0.9	20	TiC _{0.71} N _{0.04} O _{0.89}
実施例3	グルコース	N ₂ , 1000°C	66.3	—	23	2.4	9.3	TiC _{1.40} N _{0.13} O _{0.43}
実施例4	ポリビニルアルコール	N ₂ , 1000°C	66.1	2.7	16	2.3	13	Ti _{0.97} Fe _{0.03} C _{0.71} N _{0.04} O _{0.89}
比較例1	ポリビニルアルコール	Ar, 1000°C	64.0	—	15	0	21	TiC _{0.93} O _{0.98}
比較例2	なし	N ₂ , 1000°C	61.9	—	0	0	38	TiO _{1.83}
比較例3	ポリビニルアルコール	N ₂ , 1200°C	72.2	—	13	2.8	12	TiC _{0.72} N _{0.13} O _{0.50}
比較例4	なし	N ₂ , 1000°C	59.0	—	0	0	41	TiO _{2.06}
		2%O ₂ /4%H ₂ /94N ₂ , 1000°C						

[0166]

[表2]

各燃料電池用電極触媒の酸素還元能の評価結果

	酸素還元開始電位 [V vs. RHE]	酸素還元電流密度 @0.65V [mA/cm ²]
実施例1	0.83	0.18
実施例2	0.78	0.08
実施例3	0.86	0.59
実施例4	0.83	0.39
比較例1	0.75	0.04
比較例2	0.60	0
比較例3	0.73	0
比較例4	0.66	0.02

産業上の利用可能性

[0167] 本発明の製造方法は、窒化反応を従来より低い反応温度で進行させることができるため、燃料電池用電極触媒の製造コストを削減することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 分子中に窒素を含まない有機化合物と分子中に酸素を含む遷移金属含有化合物との混合物を500～1100℃、窒素ガス含有ガス雰囲気下で熱処理することを特徴とする燃料電池用電極触媒の製造方法。
- [請求項2] 分子中に窒素を含まない有機化合物が、アルコール類、ヒドロキシ類、ペルオキシ類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、カルボキシル類、エステル類、カルボニル類、チオール類、スルホ類、糖類及び窒素を含まない5員及び6員複素環化合物、並びに前記複素環化合物が2つ以上組み合わさってできた環状構造を持つ化合物及び錯体からなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。
- [請求項3] 分子中に窒素を含まない有機化合物が、請求項2に記載の化合物の重合反応により得られた高分子化合物からなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。
- [請求項4] 分子中に窒素を含まない有機化合物が、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、フマル酸、酒石酸、シュウ酸、グルコース、マンノース、セルロース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、スクロース、ラクトース、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸からなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。
- [請求項5] 分子中に酸素を含む遷移金属含有化合物が、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル及びタングステンからなる群から選ばれる一種以上の金属（以下「金属M」または単に「M」ともいう）。2種以上金属を含む場合は「金属M1」または単に「M1」とMの

後に数字を記す。)を含む金属酸化物もしくは金属水酸化物または前記金属酸化物及び金属水酸化物の混合物からなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

[請求項6] 分子中に窒素を含まない有機化合物(2種以上の場合は全ての有機化合物の総和モル数である。高分子化合物の場合はモノマーを基準とする。)と分子中に酸素を含む遷移金属含有化合物(2種以上の場合は全ての金属の総和モル数である。)との混合物における前記有機化合物と前記遷移金属含有化合物の混合割合が、前記有機化合物および前記遷移金属含有化合物のモル数をそれぞれ x 、 y とした場合、 $0.01 \leq x/y \leq 100$ の範囲であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

[請求項7] 窒素ガス含有ガス中の窒素ガスの含有量が10～100体積%であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

[請求項8] 窒素ガス含有ガスが、さらに、0.01～5体積%の水素ガスを含むことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

[請求項9] 窒素ガス含有ガスが、さらに、0.01～10体積%の酸素ガスを含むことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

[請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法により製造された燃料電池用電極触媒であって、該燃料電池用電極触媒を構成する遷移金属元素、炭素、窒素および酸素の原子数の比(遷移金属元素:炭素:窒素:酸素)を $1:x:y:z$ とした場合に、 $0 < x \leq 3$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 3$ であることを特徴とする燃料電池用電極触媒。

[請求項11] 請求項1～9のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法により製造された燃料電池用電極触媒であって、該燃料電池用電極触媒

を構成する遷移金属元素M1、遷移金属元素M2（ただし、M1は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル及びタンゲステンからなる群より選択される1種の金属であり、M2は、前記群より選択されるM1とは異なる少なくとも1種の金属である。）、炭素、窒素および酸素の原子数の比（遷移金属元素M1：遷移金属元素M2：炭素：窒素：酸素）を $(1-a) : a : x : y : z$ とした場合に、 $0 < a \leq 0.5$ 、 $0 < x \leq 3$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 3$ であることを特徴とする燃料電池用電極触媒。

[請求項12] BET法で算出される比表面積が $30 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項10または11に記載の燃料電池用電極触媒。

[請求項13] 請求項10～12のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒を含むことを特徴とする燃料電池用触媒層。

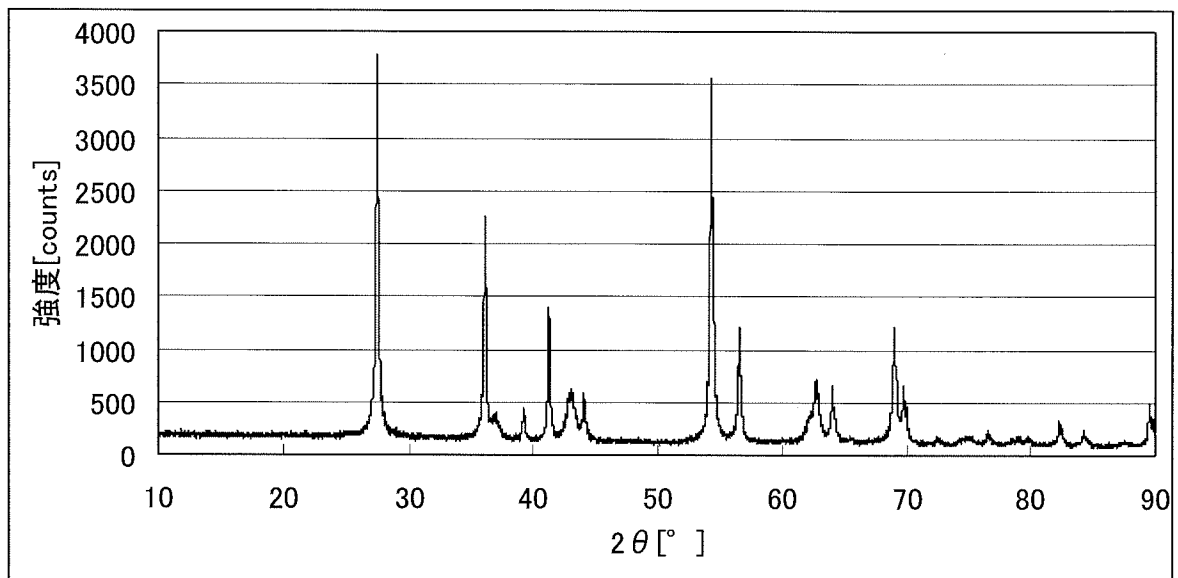
[請求項14] さらに電子伝導性物質を含むことを特徴とする請求項13に記載の燃料電池用触媒層。

[請求項15] 燃料電池用触媒層と多孔質支持層とを有する電極であって、前記燃料電池用触媒層が請求項14に記載の燃料電池用触媒層であることを特徴とする電極。

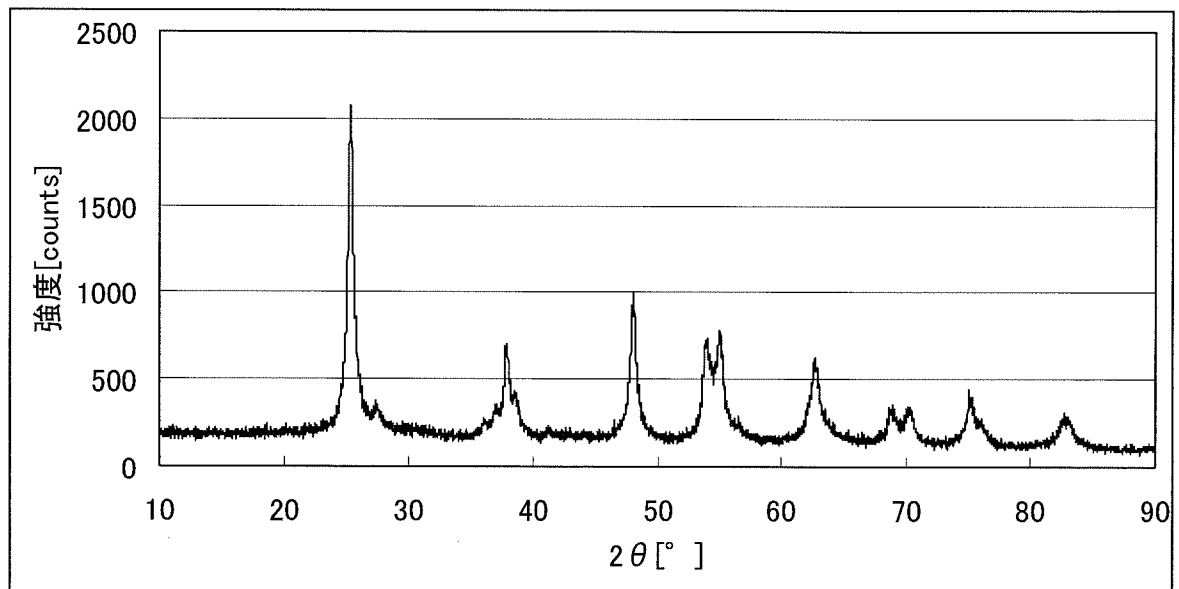
[請求項16] カソードとアノードと前記カソード及び前記アノードの間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体であって、前記カソード及び／または前記アノードが請求項15に記載の電極であることを特徴とする膜電極接合体。

[請求項17] 請求項16に記載の膜電極接合体を備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

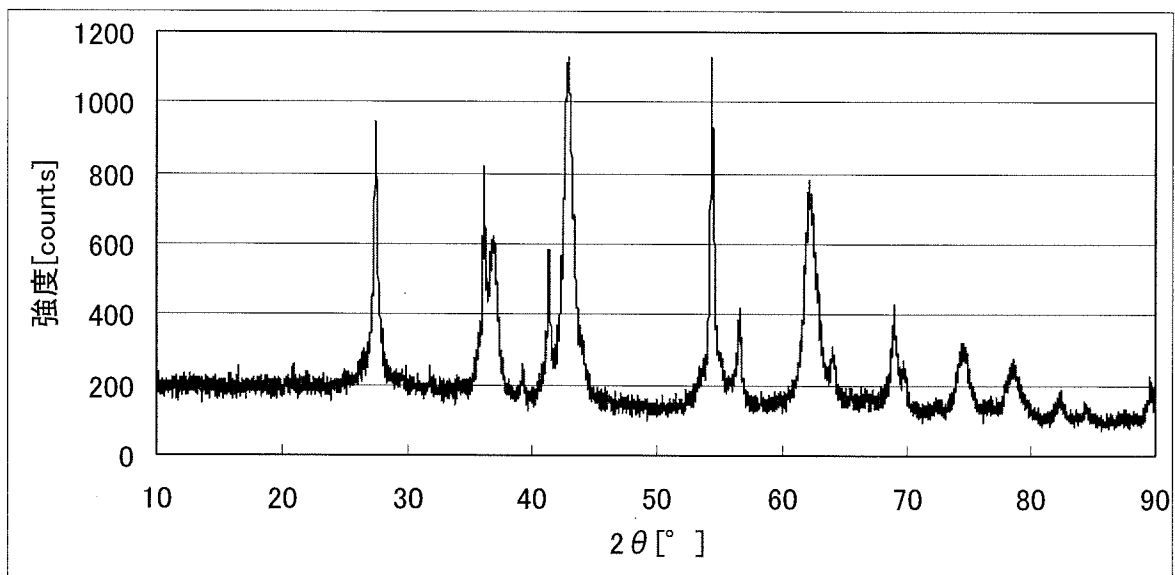
[図1]



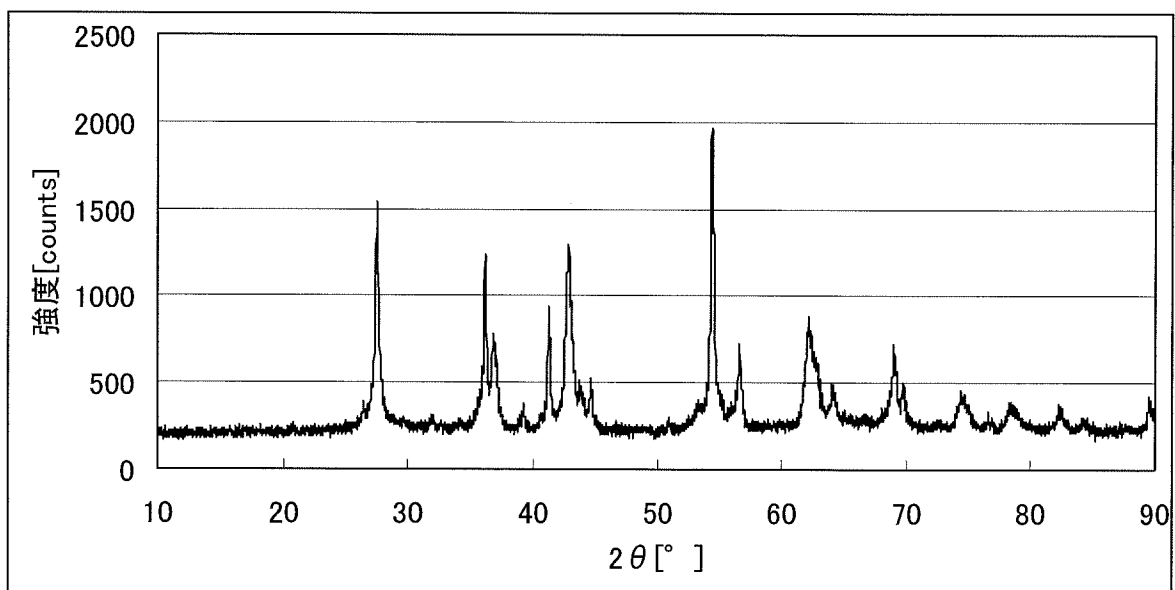
[図2]



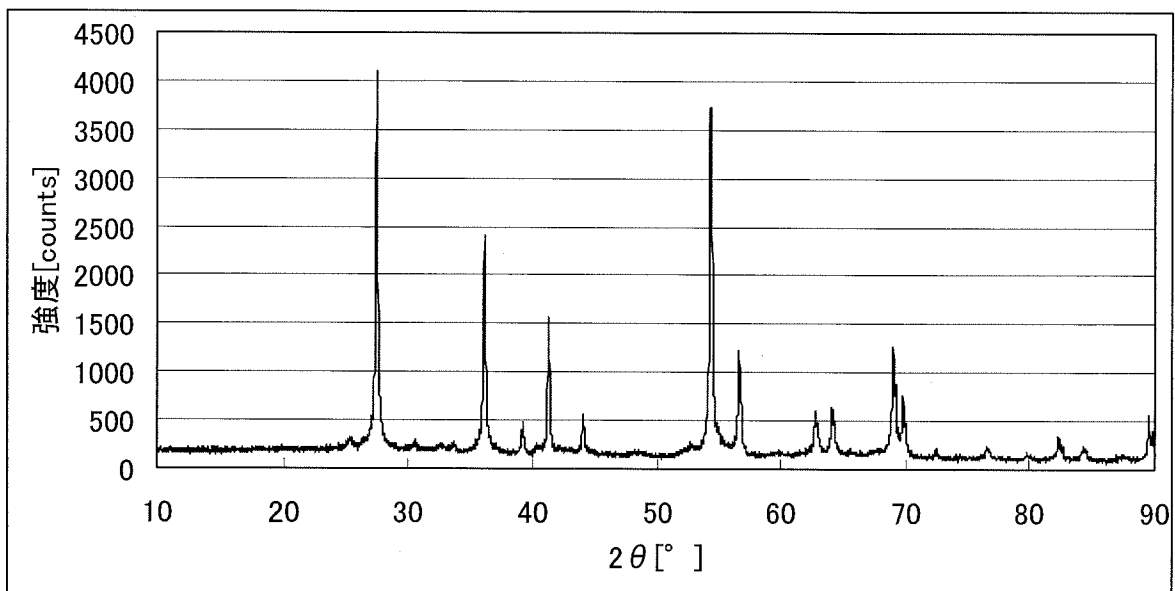
[図3]



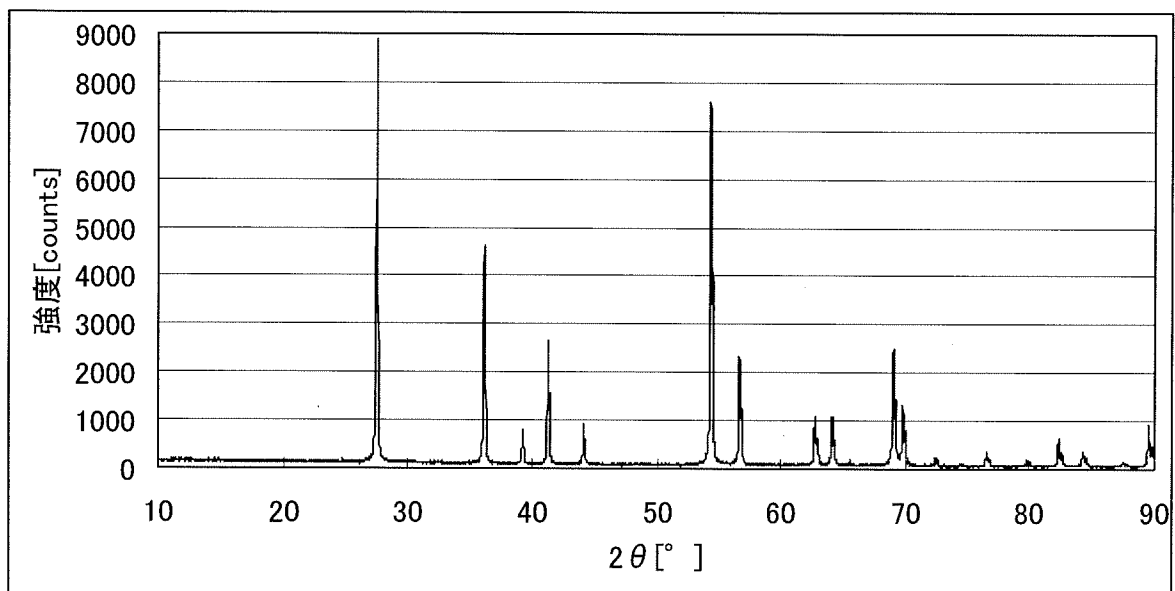
[図4]



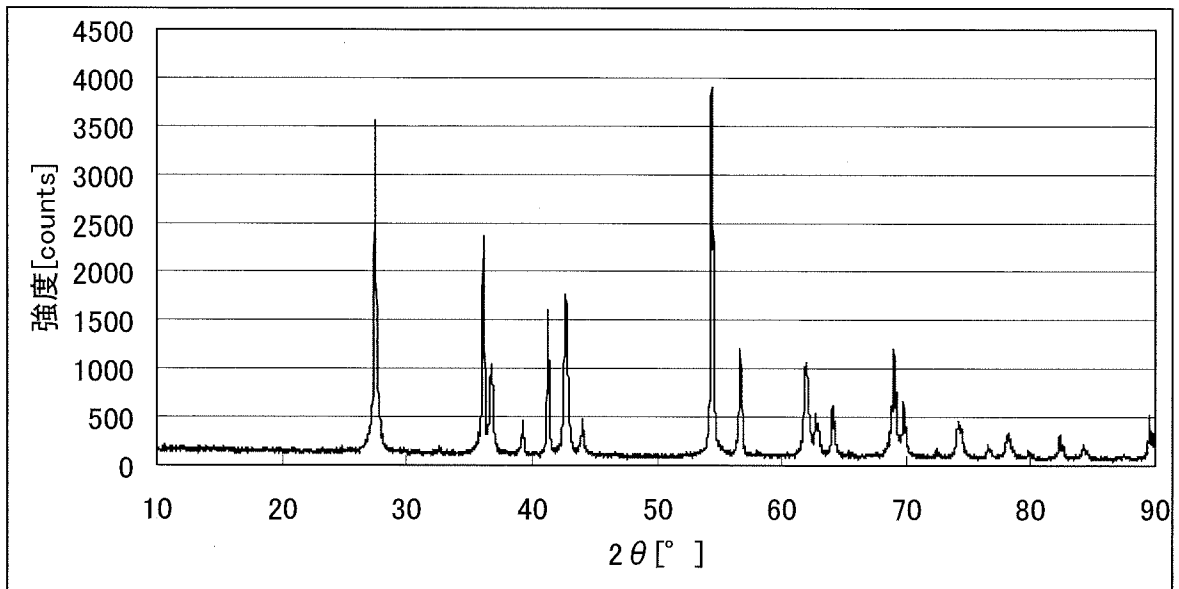
[図5]



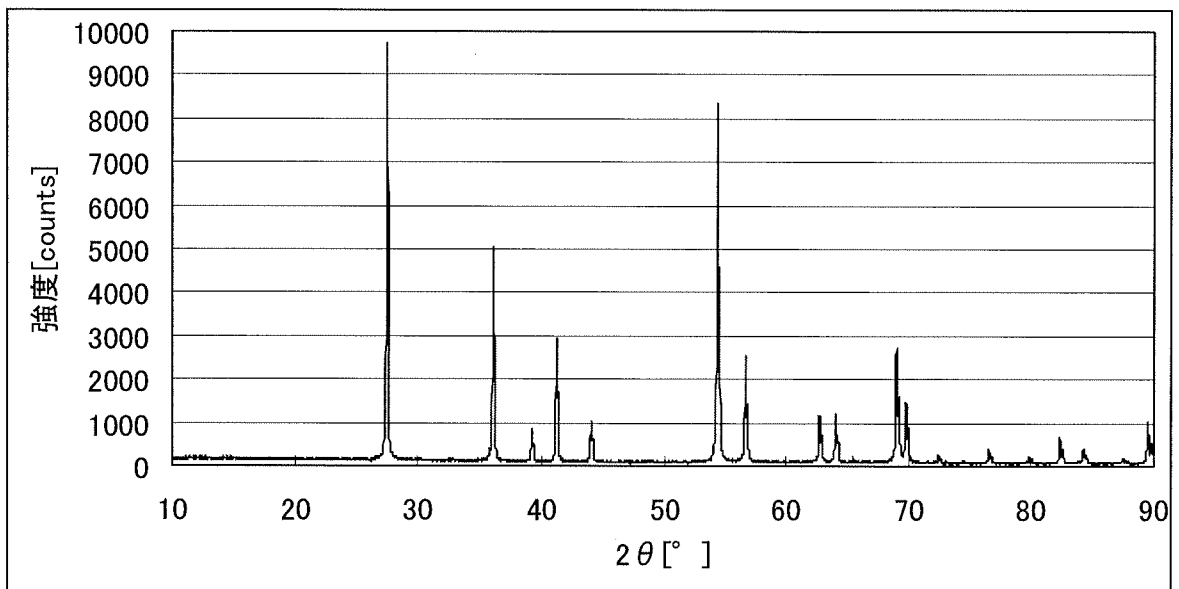
[図6]



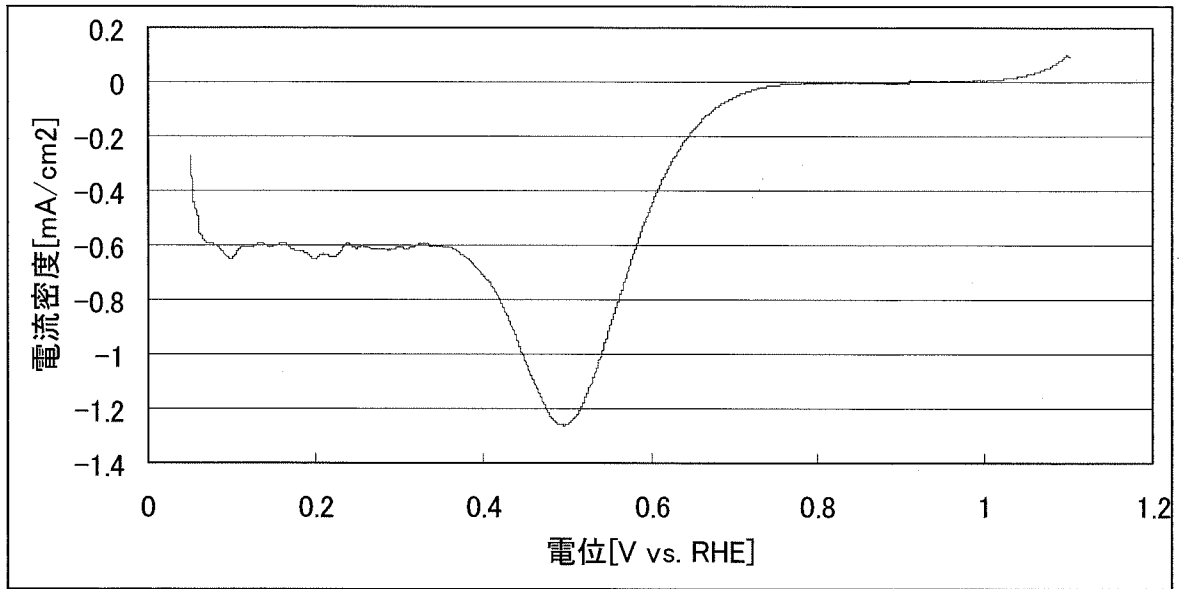
[図7]



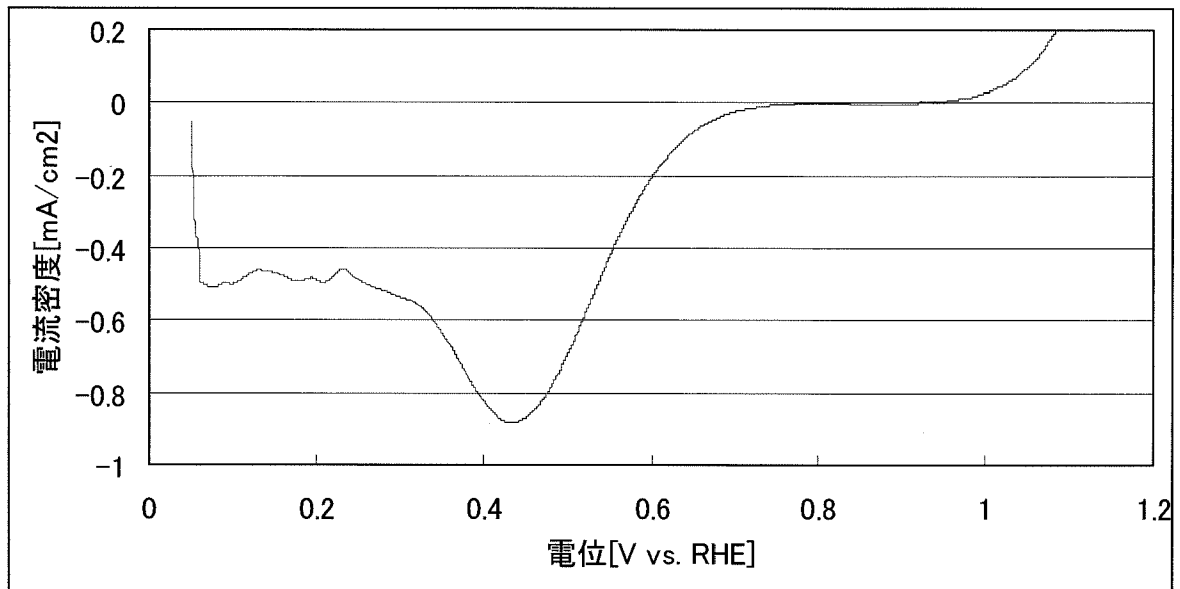
[図8]



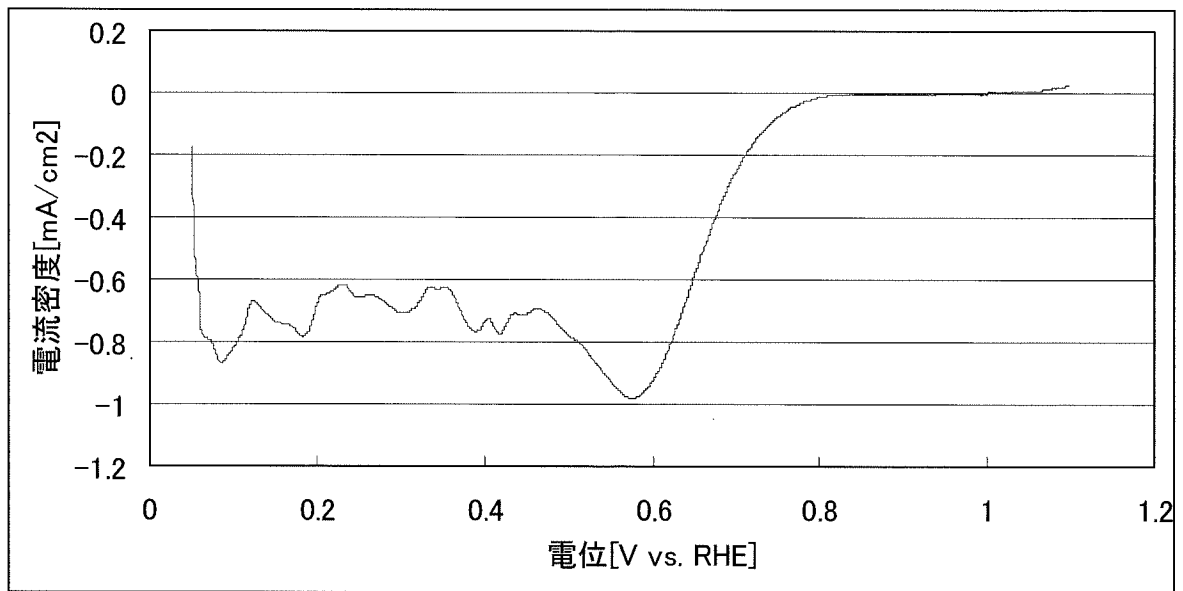
[図9]



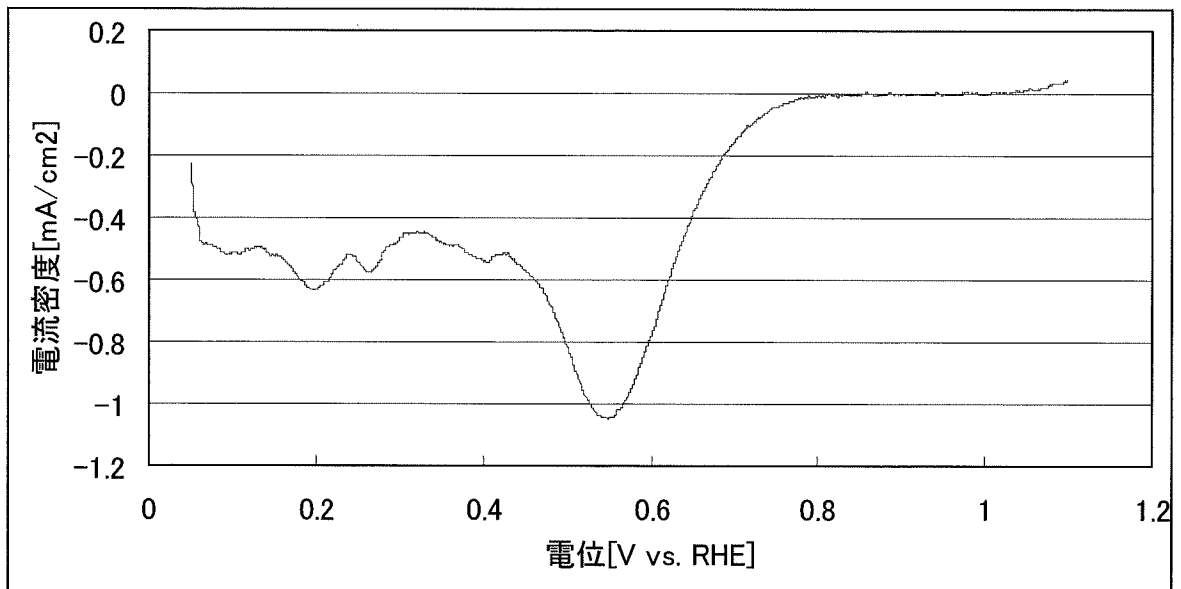
[図10]



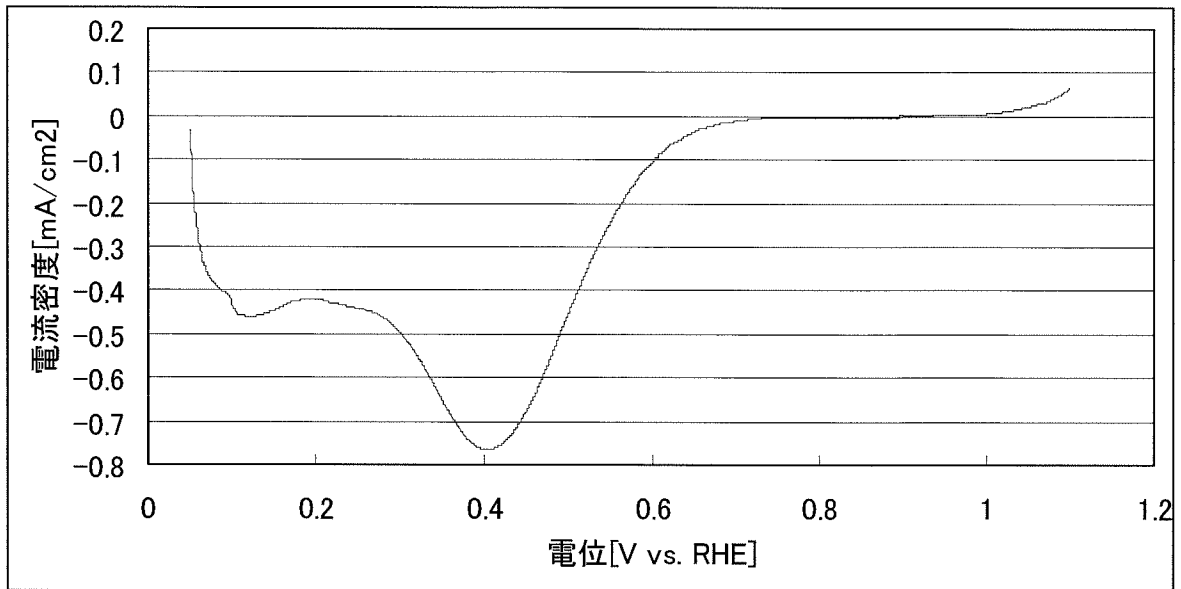
[図11]



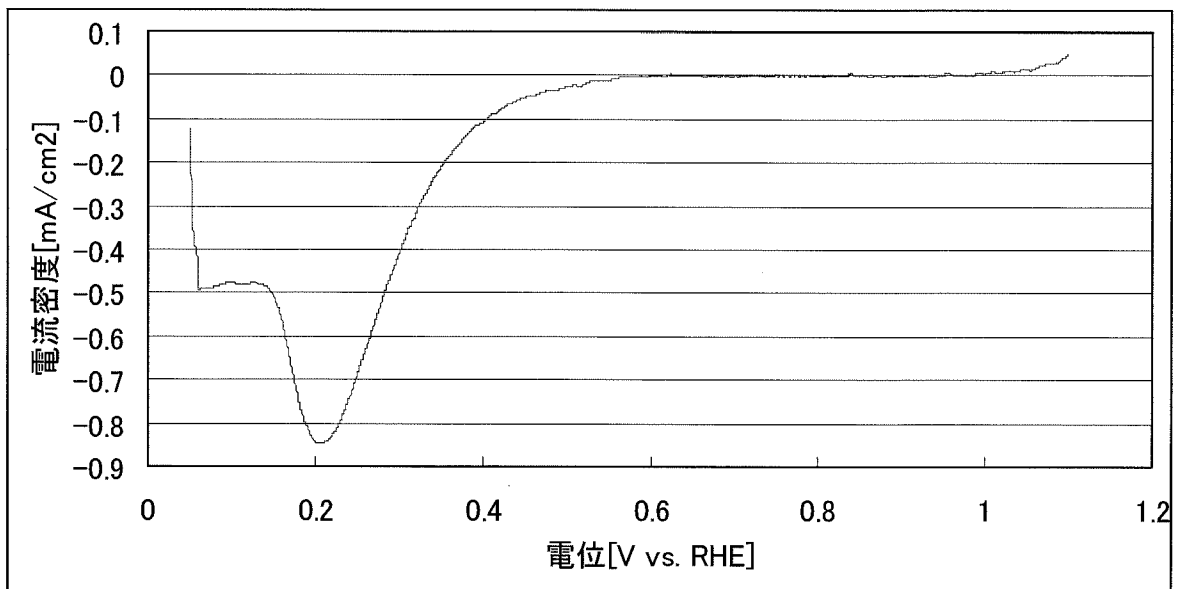
[図12]



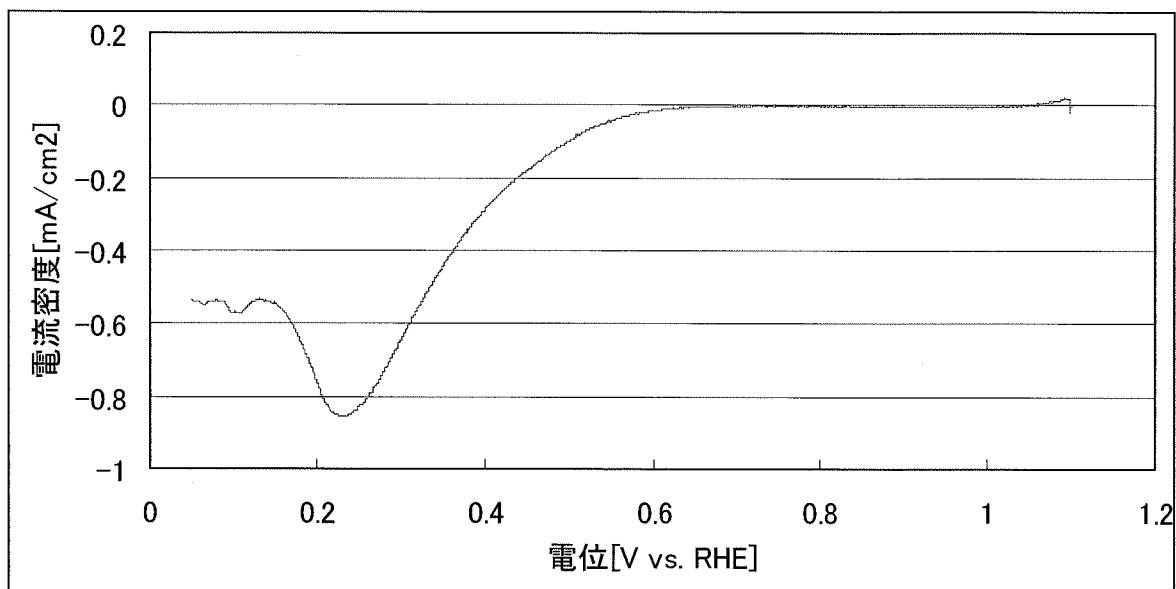
[図13]



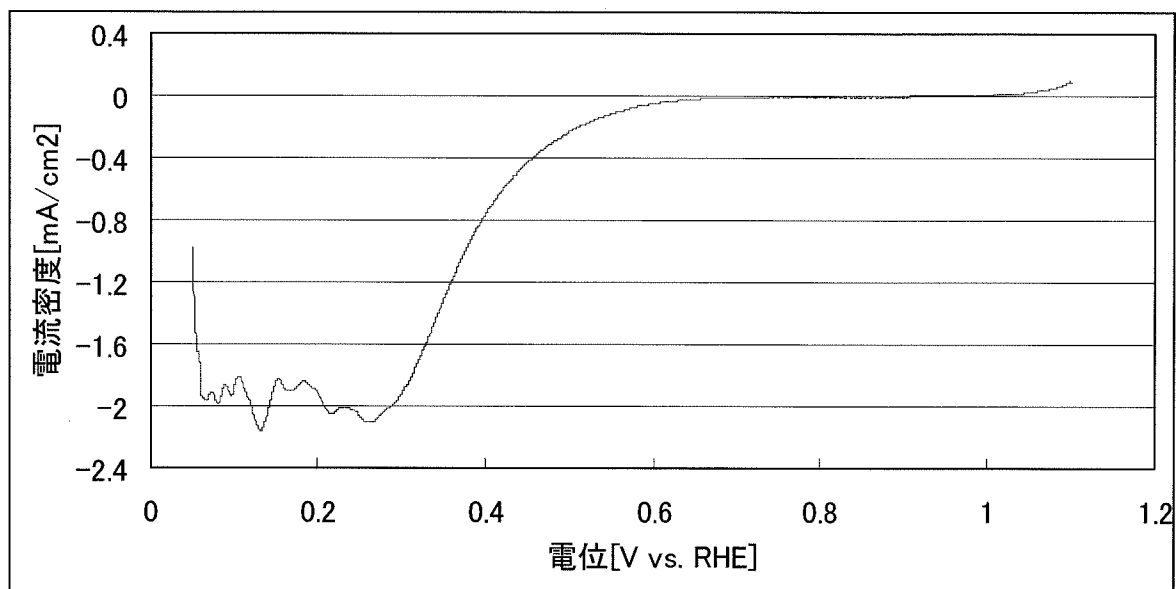
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i, B01J27/24
(2006.01)n, B01J37/08(2006.01)n, C01B21/082(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, H01M8/10, B01J27/24, B01J37/08, C01B21/082

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-208061 A (National University Corporation Gunma University, Nisshinbo Holdings Inc.), 17 September 2009 (17.09.2009), paragraphs [0018] to [0044]; fig. 1 & WO 2009/098812 A1 & US 2010/0323272 A1	1-9 10-17
X Y	WO 2009/119523 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 01 October 2009 (01.10.2009), paragraphs [0052] to [0065], [0138] to [0159] & KR 10-2010-0125437 A & EP 2258475 A1 & CN 10977686 A & US 2011/0020729 A1	1-17 10-17

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
17 May, 2011 (17.05.11)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2011 (31.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i, B01J27/24(2006.01)n,
 B01J37/08(2006.01)n, C01B21/082(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 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/88, H01M4/90, H01M8/10, B01J27/24, B01J37/08, C01B21/082

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 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-208061 A (国立大学法人 群馬大学 ; 日清紡ホールディングス株式会社) 2009.09.17, 【0018】 ~ 【0044】 , 【図1】 & WO 2009/098812 A1 & US 2010/0323272 A1	1-9 10-17
X Y	WO 2009/119523 A1 (昭和電工株式会社) 2009.10.01, [0052] ~ [0065] , [0138] ~ [0159] & KR 10-2010-0125437 A & EP 2258475 A1 & CN 10977686 A & US 2011/0020729 A1	1-17 10-17

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、一般的な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 17.05.2011	国際調査報告の発送日 31.05.2011
--------------------------	--------------------------

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) 小川 進	4 X	8 4 1 4
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477		