

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02009/116157

発行日 平成23年7月21日(2011.7.21)

(43) 国際公開日 平成21年9月24日(2009.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>BO1J 23/89 (2006.01)</b>	BO1J 23/89 ZNMM	4G146
<b>HO1M 4/88 (2006.01)</b>	HO1M 4/88 K	4G169
<b>HO1M 4/92 (2006.01)</b>	HO1M 4/88 C	5H018
<b>BO1J 37/00 (2006.01)</b>	HO1M 4/92	5H026
<b>BO1J 37/14 (2006.01)</b>	BO1J 37/00 K	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2010-503710 (P2010-503710)	(71) 出願人 504145342
(21) 国際出願番号 PCT/JP2008/055145	国立大学法人九州大学
(22) 国際出願日 平成20年3月19日(2008.3.19)	福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
(81) 指定国 AP (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW	(71) 出願人 000003182 株式会社トクヤマ 山口県周南市御影町1番1号
	(74) 代理人 100099634 弁理士 平井 安雄
	(72) 発明者 持田 勲 福岡県福岡市東区香椎2丁目28番10号
	(72) 発明者 尹 聖昊 福岡県大野城市つつじヶ丘6丁目4-5
	(72) 発明者 洪 聖和 福岡県大野城市中央1丁目1-12 アルテハイム大野城306号

最終頁に続く

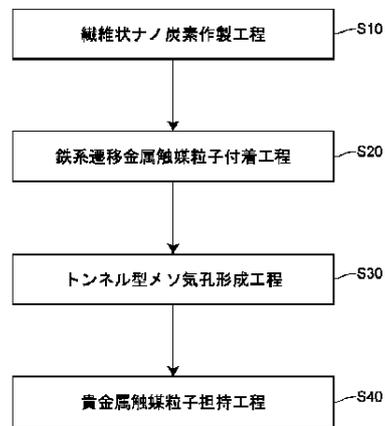
(54) 【発明の名称】 燃料電池用触媒の製造方法、電極接合体及び燃料電池

(57) 【要約】

本発明の燃料電池用触媒の製造方法は、金属触媒又は合金触媒存在下のもとで400 ~ 1200 の温度範囲で炭素含有ガスを熱分解反応させることにより、繊維状ナノ炭素を作製する繊維状ナノ炭素作製工程S10と、繊維状ナノ炭素の表面に鉄系遷移金属触媒粒子を付着させる鉄系遷移金属触媒粒子付着工程S20と、200 ~ 600 の温度範囲で繊維状ナノ炭素に酸化性ガスを接触させることにより、繊維状ナノ炭素にトンネル型メソ気孔を形成するトンネル型メソ気孔形成工程S30と、前記トンネル型メソ気孔中に貴金属触媒粒子を担持させる貴金属触媒粒子担持工程S40とをこの順序で含む。

このため、本発明の燃料電池用触媒の製造方法によれば、従来よりも高い燃料電池効率を得ることが可能な燃料電池用触媒を製造することができる。

【図1】



S10 STEP OF PRODUCING FIBROUS NANOCARBON  
 S20 STEP OF DEPOSITING IRON-TYPE TRANSITION METAL CATALYST PARTICLES  
 S30 STEP OF FORMING TUNNEL-TYPE MESOPORES  
 S40 STEP OF SUPPORTING NOBLE METAL CATALYST PARTICLES

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属触媒又は合金触媒存在下のもとで 400 ~ 1200 の温度範囲で炭素含有ガスを熱分解反応させることにより、繊維状ナノ炭素を作製する繊維状ナノ炭素作製工程と、前記繊維状ナノ炭素の表面に鉄系遷移金属触媒粒子を付着させる鉄系遷移金属触媒粒子付着工程と、

200 ~ 600 の温度範囲で前記繊維状ナノ炭素に酸化性ガスを接触させることにより、前記繊維状ナノ炭素にトンネル型メソ気孔を形成するトンネル型メソ気孔形成工程と、

前記トンネル型メソ気孔中に貴金属触媒粒子を担持させる貴金属触媒粒子担持工程とをこの順序で含むことを特徴とする燃料電池用触媒の製造方法。

10

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の燃料電池用触媒の製造方法において、

前記繊維状ナノ炭素作製工程で作製する繊維状ナノ炭素は、ヘリングボーン構造を有する繊維状ナノ炭素又はプレートレット構造を有する繊維状ナノ炭素であることを特徴とする燃料電池用触媒の製造方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池用触媒の製造方法において、

前記貴金属触媒粒子は、平均粒径が 2 nm ~ 5 nm の範囲内にあり、

前記トンネル型メソ気孔は、平均孔径が 2.5 nm ~ 100 nm の範囲内にあり、平均深さが 10 nm 以上の範囲内にあることを特徴とする燃料電池用触媒の製造方法。

20

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の燃料電池用触媒の製造方法において、

前記鉄系遷移金属触媒粒子は、平均粒径が 2.5 nm ~ 100 nm の範囲内にあることを特徴とする燃料電池用触媒の製造方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の燃料電池用触媒の製造方法において、

前記繊維状ナノ炭素作製工程で作製する繊維状ナノ炭素は、BET 比表面積が 200 m<sup>2</sup> / g 以上であることを特徴とする燃料電池用触媒の製造方法。

30

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の燃料電池用触媒の製造方法において、

前記酸化性ガスは、空気、不活性ガスと酸素ガスとの混合ガス又は純酸素ガスであることを特徴とする燃料電池用触媒の製造方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の燃料電池用触媒の製造方法において、

前記トンネル型メソ気孔形成工程終了後の繊維状ナノ炭素には、0.5 重量% ~ 20 重量% の酸素が含まれていることを特徴とする燃料電池用触媒の製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の燃料電池用触媒の製造方法において、

前記鉄系遷移金属触媒粒子は、Fe、Ni 若しくは Co 又はこれらの合金の微粒子からなることを特徴とする燃料電池用触媒の製造方法。

40

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の燃料電池用触媒の製造方法において、

前記貴金属触媒粒子は、Pt、Ru 若しくは Pd 又はこれらの貴金属を含む合金の微粒子からなることを特徴とする燃料電池用触媒の製造方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の燃料電池用触媒の製造方法によって製造される燃料電池用触媒に炭素含有ペーストを混合して得られるスラリーを用いて製造される電極接合体であって、

前記スラリーにおける貴金属触媒粒子の全重量と炭素の全重量との和に占める前記貴金

50

属触媒粒子の全重量の比率は、40%以下であることを特徴とする電極接合体。

【請求項11】

請求項10に記載の電極接合体を備える燃料電池であって、

90 運転時に160mW/cm<sup>2</sup>以上の電力を産生可能であることを特徴とする燃料電池。

【請求項12】

請求項11に記載の燃料電池において、

90 運転時に185mW/cm<sup>2</sup>以上の電力を産生可能であることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池用触媒の製造方法、電極接合体及び燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、トンネル型メソ気孔を有する繊維状ナノ炭素に貴金属触媒粒子を担持させた構造を有する燃料電池用触媒が知られている（例えば、非特許文献1参照。）。

【0003】

図11は、非特許文献1に記載された従来燃料電池用触媒の製造方法を説明するために示すフローチャートである。図12は、従来燃料電池用触媒の製造方法におけるトンネル型メソ気孔形成工程S930を説明するために示す図である。図12(a)は繊維状ナノ炭素における反応表面を示す図であり、図12(b)は炭素の結合状態の変化を示す図である。

20

【0004】

従来燃料電池用触媒の製造方法は、図11に示すように、ヘリングボーン構造を有する繊維状ナノ炭素又はプレートレット構造を有する繊維状ナノ炭素を作製する繊維状ナノ炭素作製工程S910と、繊維状ナノ炭素の表面に新規触媒粒子を付着させる新規触媒粒子付着工程S920と、600～1200の温度範囲で繊維状ナノ炭素に水素ガスを接触させることにより、繊維状ナノ炭素にトンネル型メソ気孔を形成するトンネル型メソ気孔形成工程S930と、トンネル型メソ気孔中にPtRu等の貴金属触媒粒子を担持させる貴金属触媒粒子担持工程S940とをこの順序で含むものである。

30

【0005】

そして、トンネル型メソ気孔形成工程S930においては、図12に示すように、水素ガスを用いる新規触媒ガス化法を用いることによって、繊維状ナノ炭素を構成しているナノロッドを部分的にかつ選択的に除去することで、平均孔径が3nm～10nm程度のトンネル型メソ気孔を形成している。

【0006】

このため、従来燃料電池用触媒の製造方法によれば、上記のようなトンネル型メソ気孔形成工程S930を含むため、繊維状ナノ炭素に、多量の、平均粒径が2nm～5nm程度の微小な貴金属触媒粒子を分散して担持させることが可能となり、結果として、高い燃料電池効率（非特許文献1の場合、産生電力密度。）を得ることが可能となる。

40

【0007】

【非特許文献1】科学技術振興機構のホームページ，「[http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/report/heisei16/pdf/pdf10/10\\_1/008.pdf](http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/report/heisei16/pdf/pdf10/10_1/008.pdf)」，題「平成14年度戦略的創造研究推進事業（公募型研究）チーム型研究（CRESTタイプ）研究年報／環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製／表面最適化炭素ナノ繊維の新規環境触媒機能」（特に、2.1欄及び2.10欄参照。）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

50

ところで、燃料電池用触媒としては常に、従来よりも高い燃料電池効率を得ることが可能な燃料電池用触媒が求められている。

【0009】

そこで、本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、従来よりも高い燃料電池効率を得ることが可能な燃料電池用触媒を製造する方法を提供することを目的とする。また、そのような方法によって製造された燃料電池用触媒を用いて製造される電極接合体及び燃料電池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】

【0010】

本発明者らは、上述した目的を達成すべく鋭意努力を重ねた結果、酸化性ガスを用いて繊維状ナノ炭素にトンネル型メソ気孔を形成することとすれば、形成されるトンネル型メソ気孔の孔壁に多量の酸素官能基が形成されるようになるため、トンネル型メソ気孔中に従来よりも多量の貴金属触媒粒子を担持させることが可能となり、結果として、従来よりも高い燃料電池効率を得ることが可能となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

【0011】

(1) 本発明の燃料電池用触媒の製造方法は、金属触媒又は合金触媒存在下のもとで400～1200の温度範囲で炭素含有ガスを熱分解反応させることにより、繊維状ナノ炭素を作製する繊維状ナノ炭素作製工程と、前記繊維状ナノ炭素の表面に鉄系遷移金属触媒粒子を付着させる鉄系遷移金属触媒粒子付着工程と、200～600の温度範囲で前記繊維状ナノ炭素に酸化性ガスを接触させることにより、前記繊維状ナノ炭素にトンネル型メソ気孔を形成するトンネル型メソ気孔形成工程と、前記トンネル型メソ気孔中に貴金属触媒粒子を担持させる貴金属触媒粒子担持工程とをこの順序で含むことを特徴とする。

20

【0012】

本発明の燃料電池用触媒の製造方法によれば、繊維状ナノ炭素におけるトンネル型メソ気孔中に貴金属触媒粒子を担持させることとしているため、繊維状ナノ炭素に、多量の、平均粒径が2nm～5nm程度の微小な貴金属触媒粒子を分散して担持させることが可能となり、結果として、高い燃料電池効率を得ることが可能となる。

【0013】

また、本発明の燃料電池用触媒の製造方法によれば、トンネル型メソ気孔形成工程において酸化性ガスを用いて繊維状ナノ炭素にトンネル型メソ気孔を形成することとしているため、形成されるトンネル型メソ気孔の孔壁に多量の酸素官能基が形成されるようになる。このため、繊維状ナノ炭素に従来よりも多量の貴金属触媒粒子を担持させることが可能となる。

30

【0014】

その結果、本発明の燃料電池用触媒の製造方法によれば、従来よりも高い燃料電池効率を得ることが可能な燃料電池用触媒を製造することができる。

【0015】

また、本発明の燃料電池用触媒の製造方法によれば、従来よりも低い温度で繊維状ナノ炭素にトンネル型メソ気孔を形成することが可能となるため、従来よりも安価な製造コストで燃料電池用触媒を製造することができる。

40

【0016】

(2) 本発明の燃料電池用触媒の製造方法においては、前記繊維状ナノ炭素作製工程で作製する繊維状ナノ炭素は、ヘリングボーン構造を有する繊維状ナノ炭素又はプレートレット構造を有する繊維状ナノ炭素であることが好ましい。

【0017】

ヘリングボーン構造を有する繊維状ナノ炭素又はプレートレット構造を有する繊維状ナノ炭素は、これらの繊維状ナノ炭素を構成するナノロッドの軸幅D(後述する図2(c)参照。)が例えば2.5nm程度である。従って、上記のような方法とすることにより、

50

繊維状ナノ炭素に、多量の、平均粒径が2 nm ~ 5 nm程度の微小な貴金属触媒粒子を分散して担持可能なトンネル型メソ気孔を形成することが可能となる。

【0018】

(3) 本発明の燃料電池用触媒の製造方法においては、前記貴金属触媒粒子は、平均粒径が2 nm ~ 5 nmの範囲内にあり、前記トンネル型メソ気孔は、平均孔径が2.5 nm ~ 100 nmの範囲内にあり、平均深さが10 nm以上の範囲内にあることが好ましい。

【0019】

このような方法とすることにより、トンネル型メソ気孔中に、平均粒径が2 nm ~ 5 nm程度の微小な貴金属触媒粒子を確実に担持させることができる。

【0020】

(4) 本発明の燃料電池用触媒の製造方法においては、前記鉄系遷移金属触媒粒子は、平均粒径が2.5 nm ~ 100 nmの範囲内にあることが好ましい。

【0021】

このような方法とすることにより、平均孔径が2.5 nm ~ 100 nmの範囲内にあるトンネル型メソ気孔、言い換えれば、平均粒径が2 ~ 5 nm程度の微小な貴金属触媒粒子を多量担持させることが可能なトンネル型メソ気孔を形成することができる。

【0022】

(5) 本発明の燃料電池用触媒の製造方法においては、前記繊維状ナノ炭素作製工程で作製する繊維状ナノ炭素は、BET比表面積が200 m<sup>2</sup> / g以上であることが好ましい。

【0023】

このような方法とすることにより、繊維状ナノ炭素に多量の貴金属触媒粒子を担持させることが可能となる。

【0024】

(6) 本発明の燃料電池用触媒の製造方法においては、前記酸化性ガスは、空気、不活性ガスと酸素ガスとの混合ガス又は純酸素ガスであることが好ましい。

【0025】

このような方法とすることにより、トンネル型メソ気孔中に多量の酸素官能基を導入することが可能となる。

【0026】

(7) 本発明の燃料電池用触媒の製造方法においては、前記トンネル型メソ気孔形成工程終了後の繊維状ナノ炭素には、0.5重量% ~ 20重量%の酸素が含まれていることが好ましい。

【0027】

このような方法とすることにより、トンネル型メソ気孔中には多量の酸素官能基が導入されていることとなり、その結果、トンネル型メソ気孔中に貴金属触媒粒子を安定して担持させることが可能となる。

【0028】

(8) 本発明の燃料電池用触媒の製造方法においては、前記鉄系遷移金属触媒粒子は、Fe、Ni若しくはCo又はこれらの合金の微粒子からなることが好ましい。

【0029】

このような方法とすることにより、酸化性ガスを用いて繊維状ナノ炭素に上記したようなトンネル型メソ気孔を形成することが可能となる。

【0030】

(9) 本発明の燃料電池用触媒の製造方法においては、前記貴金属触媒粒子は、Pt、Ru若しくはPd又はこれらの貴金属を含む合金の微粒子からなることが好ましい。

【0031】

このような方法とすることにより、高い燃料電池効率を得ることが可能な燃料電池用触媒を製造することができる。

【0032】

(10) 本発明の電極接合体は、本発明の燃料電池用触媒の製造方法によって製造される

10

20

30

40

50

燃料電池用触媒に炭素含有ペーストを混合して得られるスラリーから製造される燃料電池用触媒であって、前記スラリーにおける貴金属触媒粒子の全重量と炭素の全重量との和に占める前記貴金属触媒粒子の全重量の比率（貴金属使用量）は、40%以下であることを特徴とする。

【0033】

本発明の電極接合体は、本発明の燃料電池用触媒の製造方法によって製造される燃料電池用触媒に炭素含有ペーストを混合して得られるスラリーから製造される電極接合体であるため、従来よりも高い燃料電池効率を得ることが可能な電極接合体となる。また、本発明の電極接合体は、貴金属使用量を80%程度以上とすることも可能であるが、貴金属使用量を40%以下とすることにより、貴金属触媒粒子の使用量が少なく製造コストの比較的安価な電極接合体となる。

10

【0034】

(11) 本発明の燃料電池は、90 運転時に160 mW / cm<sup>2</sup>以上の電力を産生可能であることを特徴とする。

【0035】

本発明の燃料電池は、上記した電極接合体を備える燃料電池であるため、後述する実施例からも明らかなように、貴金属触媒粒子の使用量が少なく製造コストの比較的安価な燃料電池でありながら、所定の燃料電池効率を得ることが可能な燃料電池となる。

【0036】

(12) 本発明の燃料電池は、90 運転時に185 mW / cm<sup>2</sup>以上の電力を産生可能であることを特徴とする。

20

【0037】

本発明の燃料電池は、上記した電極接合体を備える燃料電池であるため、後述する実施例からも明らかなように、貴金属触媒粒子の使用量が少なく製造コストの比較的安価な燃料電池でありながら、所定の燃料電池効率を得ることが可能な燃料電池となる。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法を説明するために示すフローチャートである。

【図2】繊維状ナノ炭素100の構造を説明するために示す図である。

30

【図3】実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法を説明するために示す図である。

【図4】実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法を説明するために示す図である。

【図5】実施形態に係る燃料電池用触媒100bを説明するために示す図である。

【図6】単電池評価系200を説明するために示す図である。

【図7】比較例1に係る燃料電池用触媒が産生する電力密度を示す図である。

【図8】比較例2に係る燃料電池用触媒が産生する電力密度を示す図である。

【図9】比較例3に係る燃料電池用触媒が産生する電力密度を示す図である。

【図10】実施例1に係る燃料電池用触媒が産生する電力密度を示す図である。

【図11】非特許文献1に記載された燃料電池用触媒の製造方法を説明するために示すフローチャートである。

40

【図12】非特許文献1に記載された燃料電池用触媒の製造方法におけるトンネル型メソ気孔形成工程を説明するために示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

以下、本発明の燃料電池用触媒の製造方法、電極接合体及び燃料電池について、図に示す実施の形態に基づいて説明する。

【0040】

[実施形態]

図1は、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法を示すフローチャートである。

図2は、繊維状ナノ炭素作製工程S10終了後における繊維状ナノ炭素100の構造を

50

説明するために示す図である。図2(a)は1本の繊維状ナノ炭素100を模式的に示す図であり、図2(b)は図2(a)における符号A<sub>1</sub>で示す部分の拡大図であり、図2(c)はナノロッド106の拡大図である。

#### 【0041】

図3及び図4は、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法を説明するために示す図である。図3(a)は繊維状ナノ炭素作製工程S10終了後における繊維状ナノ炭素100の構造を示す図であり、図3(b)は鉄系遷移金属触媒粒子付着工程S20終了後における繊維状ナノ炭素100の構造を示す図であり、図3(c)及び図3(d)並びに図4(a)はトンネル型メソ気孔形成工程S30実施中における繊維状ナノ炭素100の構造を示す図であり、図4(b)はトンネル型メソ気孔形成工程S30終了後に鉄系遷移金属触媒粒子110を除去した後における繊維状ナノ炭素100の構造を示す図であり、図4(c)は貴金属触媒粒子担持工程S40終了後における繊維状ナノ炭素100の構造を示す図である。

10

#### 【0042】

図5は、実施形態に係る燃料電池用触媒100bを説明するために示す図である。図5(a)は燃料電池用触媒100bの透過型電子顕微鏡による写真であり、図5(b)は図5(a)をさらに拡大した写真である。

#### 【0043】

実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法は、図1に示すように、繊維状ナノ炭素作製工程S10と、鉄系遷移金属触媒粒子付着工程S20と、トンネル型メソ気孔形成工程S30と、貴金属触媒粒子担持工程S40とをこの順序で含む。以下、各工程を詳細に説明する。

20

#### 【0044】

##### 1. 繊維状ナノ炭素作製工程S10

繊維状ナノ炭素作製工程S10は、金属触媒又は合金触媒存在下のもとで400 ~ 1200の温度範囲で炭素含有ガスを熱分解反応させることにより、繊維状ナノ炭素100を作製する工程である(図3(a)参照。)

#### 【0045】

金属触媒又は合金触媒としては、鉄、ニッケル、コバルトなどの遷移金属又はこれらの合金から製造される触媒(例えば、硝酸鉄、硝酸ニッケルなど。)を用いる。炭素含有ガスとしては、一酸化炭素(CO)又は炭化水素(例えば、メタン(CH<sub>4</sub>)、エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、プロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)など。)を用いる。キャリアガスとして水素(水素分圧0% ~ 90%)を用いてもよい。熱分解反応は、400 ~ 1200の温度範囲で、上記した炭素含有ガスを上記した金属触媒又は合金触媒に接触させることにより行う。

30

#### 【0046】

繊維状ナノ炭素作製工程S10で作製される繊維状ナノ炭素100は、例えば、図2に示すように、ナノロッド群の配列角度がナノロッドの積層方向の繊維軸と直交する軸に対して20度より大きく80度未満の角度で配列したヘリングボーン構造を有する繊維状ナノ炭素である。ナノロッド群は、多数のナノロッド106が互いに平行に配列された構造を有する。ナノロッド106は、六角柱の形状を有し、かつ、炭素六角網面が同心状に積層された構造を有する。なお、図2(b)中、符号102は金属触媒又は合金触媒を示し、符号104は多数のナノロッド106が互いに平行に配列された構造を示す。金属触媒又は合金触媒102の短径Waは、例えば50 ~ 150nmであり、金属触媒又は合金触媒102の長径Wbは、例えば50nm ~ 300nmである。また、図2(c)に示すナノロッド106の軸幅Dは、例えば2.5nmであり、ナノロッド106の長さLは、例えば20nmである。また、繊維状ナノ炭素100の長さは、例えば500nm ~ 3000nmである。

40

#### 【0047】

##### 2. 鉄系遷移金属触媒粒子付着工程S20

鉄系遷移金属触媒粒子付着工程S20は、繊維状ナノ炭素100の表面に鉄系遷移金属

50

触媒粒子 110 を付着させる工程である ( 図 3 ( b ) 参照。 ) 。

【 0048 】

鉄系遷移金属触媒粒子付着工程 S20 は、鉄系遷移金属触媒粒子 110 を含有させた溶液に、繊維状ナノ炭素 100 を浸漬した後、繊維状ナノ炭素 100 を乾燥させることにより行う。鉄系遷移金属触媒粒子 110 としては、Fe、Ni 若しくは Co 又はこれらの合金の微粒子からなるものを用いる。また、鉄系遷移金属触媒粒子 110 としては、平均粒径が 2.5 nm ~ 100 nm の範囲内にあるものを用いる。

【 0049 】

3. トンネル型メソ気孔形成工程 S30

トンネル型メソ気孔形成工程 S30 は、200 ~ 600 の温度範囲で繊維状ナノ炭素 100 に酸化性ガスを接触させることにより、繊維状ナノ炭素 100 にトンネル型メソ気孔 120 を形成する工程である ( 図 3 ( c ) 及び図 3 ( d ) 並びに図 4 ( a ) 参照。 )

10

【 0050 】

酸化性ガスとしては、例えば、空気、不活性ガスと酸素ガスとの混合ガス又は純酸素ガスを用いる。

トンネル型メソ気孔形成工程 S30 においては、接触時間が経過するに従ってトンネル型メソ気孔が徐々に成長するため、平均孔径が 2.5 nm ~ 100 nm の範囲内にあり、ナノロッド 106 の軸方向 B ( 図 4 ( b ) 及び図 2 ( b ) 参照。 ) に沿った平均長さ ( 平均深さ ) が 10 nm 以上のトンネル型メソ気孔を制御性よく形成することができる。

20

【 0051 】

4. 貴金属触媒粒子担持工程 S40

貴金属触媒粒子担持工程 S40 は、トンネル型メソ気孔 120 中に貴金属触媒粒子 130 を担持させる工程である ( 図 4 ( b ) ~ 図 4 ( d ) 参照。 ) 。

【 0052 】

貴金属触媒粒子担持工程 S40 は、繊維状ナノ炭素 100 から鉄系遷移金属触媒粒子 110 を除去した後、貴金属触媒粒子 130 を含有する溶液に、繊維状ナノ炭素 100 を浸漬することにより行う。貴金属触媒粒子 130 としては、Pt、Ru 若しくは Pd 又はこれらの貴金属を含む合金の微粒子からなるものを用いる。また、貴金属触媒粒子 130 としては、平均粒径が 2 nm ~ 5 nm の範囲内にあるものを用いる。貴金属触媒粒子担持工程 S40 終了後には、多数の貴金属触媒粒子 130 がトンネル型メソ気孔 120 中に担持された構造の燃料電池用触媒 140 が得られる ( 図 4 ( c ) 及び図 4 ( d ) 並びに図 5 ( a ) 及び図 5 ( b ) 参照。 ) 。

30

【 0053 】

以上のようにして実施形態に係る燃料電池用触媒 140 を製造することができる。

【 0054 】

なお、図示による説明は省略するが、本発明においては、このようにして製造される燃料電池用触媒 140 に炭素含有ペーストを混合して得られるスラリーを用いて電極接合体を製造することができ、また、このようにして製造される電極接合体を用いて燃料電池を製造することができる。

40

【 0055 】

以上、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法、電極接合体及び燃料電池を説明したが、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法によれば、繊維状ナノ炭素 100 におけるトンネル型メソ気孔 120 中に貴金属触媒粒子 130 を担持させることとしているため、繊維状ナノ炭素 100 に、多量の、平均粒径が 2 nm ~ 5 nm 程度の微小な貴金属触媒粒子 130 を分散して担持させることが可能となり、結果として、高い燃料電池効率を得ることが可能となる。

【 0056 】

また、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法によれば、トンネル型メソ気孔形成工程 S30 において酸化性ガスを用いて繊維状ナノ炭素 100 にトンネル型メソ気孔 120

50

を形成することとしているため、形成されるトンネル型メソ気孔 120 の孔壁には多量の酸素官能基が形成される。このため、繊維状ナノ炭素 100 に従来よりも多量の貴金属触媒 130 を担持させることが可能となる。

【0057】

その結果、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法によれば、従来よりも高い燃料電池効率を得ることが可能な燃料電池用触媒を製造することができる。

【0058】

また、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法によれば、従来よりも低い温度で繊維状ナノ炭素 100 にトンネル型メソ気孔 120 を形成することが可能となるため、従来よりも安価な製造コストで燃料電池用触媒を製造することができる。

10

【0059】

また、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法によれば、繊維状ナノ炭素作製工程 S10 で作製する繊維状ナノ炭素 100 がヘリングボーン構造を有する繊維状ナノ炭素であるため、繊維状ナノ炭素 100 に、多量の、平均粒径が 2 nm ~ 5 nm 程度の微小な貴金属触媒粒子を分散して担持可能なトンネル型メソ気孔 120 を形成することが可能となる。

【0060】

また、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法によれば、貴金属触媒粒子 130 は、平均粒径が 2 nm ~ 5 nm の範囲内にあり、トンネル型メソ気孔 120 は、平均孔径が 2.5 nm ~ 100 nm の範囲内にありかつ平均深さが 10 nm 以上の範囲内にあるため、トンネル型メソ気孔 120 中に、平均粒径が 2 nm ~ 5 nm 程度の微小な貴金属触媒粒子 130 を担持させることができる。

20

【0061】

また、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法によれば、鉄系遷移金属触媒粒子 110 は、平均粒径が 2.5 nm ~ 100 nm の範囲内にあるため、平均孔径が 2.5 nm ~ 100 nm の範囲内にあるトンネル型メソ気孔 120、言い換えれば、平均粒径が 2 nm ~ 5 nm 程度の微小な貴金属触媒粒子 130 を多量担持させることが可能なトンネル型メソ気孔を形成することができる。

【0062】

また、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法によれば、繊維状ナノ炭素作製工程 S10 で作製する繊維状ナノ炭素 100 は、BET 比表面積が 200 m<sup>2</sup> / g 以上であるため、繊維状ナノ炭素 100 に多量の貴金属触媒粒子 130 を担持させることが可能となる。

30

【0063】

また、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法によれば、酸化性ガスは、空気、不活性ガスと酸素ガスとの混合ガス又は純酸素ガスであるため、トンネル型メソ気孔 120 中に多量の酸素官能基を導入することが可能となる。

【0064】

また、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法によれば、トンネル型メソ気孔形成工程 S30 終了後の繊維状ナノ炭素 100 には、0.5 重量% ~ 20 重量%の酸素が含まれているため、トンネル型メソ気孔 120 中に貴金属触媒粒子 130 を安定して担持させることが可能となる。

40

【0065】

また、実施形態に係る燃料電池用触媒の製造方法によれば、鉄系遷移金属触媒粒子 110 は、Fe、Ni 若しくは Co 又はこれらの合金の微粒子からなるため、酸化性ガスを用いて繊維状ナノ炭素に上記したようなトンネル型メソ気孔 120 を形成することが可能となる。

【0066】

以下、実施例を参照しながら、本発明の燃料電池用触媒の製造方法、電極接合体及び燃料電池の効果を説明する。

50

## 【 0 0 6 7 】

## 1. 試料の作製

## [ 実施例 1 ]

以下の繊維状ナノ炭素作製工程と、鉄系遷移金属触媒粒子付着工程と、トンネル型メソ気孔形成工程と、貴金属触媒粒子担持工程とをこの順序で含む燃料電池用触媒の製造方法を実施することにより、実施例 1 に係る燃料電池用触媒を作製した。

## 【 0 0 6 8 】

## ( 1 ) 繊維状ナノ炭素作製工程

沈澱法を用いて調整した超微粒子状のニッケル触媒 50 mg を石英ガラス製のポート（長さ 10 mm、幅 2.5 mm、深さ 1.5 mm）に載せ、内径 4.5 cm の石英ガラス管の中で、触媒活性化のため、水素（ $H_2$ ）とヘリウム（ $He$ ）との混合ガス（水素分圧：20 体積％）を 100 sccm（cc/min）流しながら 500 で 2 時間還元した。その後、エチレン（ $C_2H_4$ ）と水素（ $H_2$ ）との混合ガス（水素分圧：20 体積％）を 100 sccm 流しながら 580 の温度で 1 時間反応させて、所定量のヘリングボーン構造の繊維状ナノ炭素を作製した。

10

## 【 0 0 6 9 】

## ( 2 ) 鉄系遷移金属触媒粒子付着工程

その後、硝酸鉄（ $III$ ）九水和物の一定量を純水に溶解した溶液に、繊維状ナノ炭素を浸漬した後、繊維状ナノ炭素を乾燥させることにより、繊維状ナノ炭素に平均粒径が 20 nm の鉄系遷移金属触媒粒子を付着させた。

20

## 【 0 0 7 0 】

## ( 3 ) トンネル型メソ気孔形成工程

その後、内径 5 cm の石英ガラス管の中で、200 ~ 600 の温度範囲で繊維状ナノ炭素に酸化性ガスとしての空気を接触させることにより、繊維状ナノ炭素に、平均孔径が 20 nm、平均深さが 20 nm のトンネル型メソ気孔を形成した。トンネル型メソ気孔形成工程終了後、残存炭素量、酸素含有量及び BET 比表面積を測定した。なお、残存炭素量は、重量減少率より算出し、酸素含有量は、 $CHN$  元素分析結果より算出した。

## 【 0 0 7 1 】

表 1 は、トンネル型メソ気孔形成工程中における空気の流量及び空気との接触時間と、トンネル型メソ気孔形成工程終了後における残存炭素量、酸素含有量及び BET 比表面積との関係を示す表である。

30

## 【 0 0 7 2 】

## 【 表 1 】

空気の流量 (sccm)	空気との接触時間 (時間)	残存炭素量 (%)	酸素含有量 (%)	BET 比表面積 ( $m^2/g$ )
50	1	93	9.8	176
50	2	86	10.9	204
100	2	81	11.8	212
150	2	72	11.7	222
200	2	64	12.6	234
200	3	26	17.4	272

40

## 【 0 0 7 3 】

50

表 1 に示すように、トンネル型メソ気孔形成工程中における空気の流量を多くしたり、空気との接触時間を長くしたりすれば、残存炭素量が減少し、酸素含有量が増加し、BET比表面積が大きくなることがわかる。実施例 1 においては、空気の流量を 150 sccm とするとともに空気との接触時間を 2 時間とし、残存炭素量が 72%、酸素含有量が 11.7%、BET比表面積が  $222 \text{ m}^2 / \text{g}$  となる条件（表 1 の上から 4 行目の条件）でトンネル型メソ気孔形成工程を行った。

【0074】

#### (4) 貴金属触媒粒子担持工程

その後、繊維状ナノ炭素を 20% の塩酸に浸漬することにより繊維状ナノ炭素から鉄系遷移金属触媒粒子を除去した後、当該繊維状ナノ炭素を塩化白金酸六水和物及び塩化ルテニウム (III) n 水和物を含有する水溶液に浸漬した。さらにその後、テトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いて上記貴金属塩を化学還元することにより、繊維状ナノ炭素に貴金属触媒粒子を担持させた。貴金属触媒粒子 130 の平均粒径は 3 nm であった。

10

【0075】

#### [比較例 1]

以下の繊維状ナノ炭素作製工程と、鉄系遷移金属触媒粒子付着工程と、トンネル型メソ気孔形成工程と、貴金属触媒粒子担持工程とをこの順序で含む燃料電池用触媒の製造方法を実施することにより、比較例 1 に係る燃料電池用触媒を作製した。このうち、繊維状ナノ炭素作製工程、鉄系遷移金属触媒粒子付着工程及び貴金属触媒粒子担持工程は、実施例 1 と同じであり、トンネル型メソ気孔形成工程は、実施例 1 とは異なる。トンネル型メソ気孔形成工程は、以下のとおりである。

20

【0076】

#### (3) トンネル型メソ気孔形成工程

その後、内径 5 cm の石英ガラス管の中で、850 の温度で 3 時間繊維状ナノ炭素に水素ガス/ヘリウムガスの混合ガス (1:1) を接触させることにより、繊維状ナノ炭素に、平均孔径が 20 nm 程度、平均深さが 20 nm のトンネル型メソ気孔を形成した。

【0077】

#### [比較例 2]

以下の繊維状ナノ炭素作製工程と、貴金属触媒粒子担持工程とをこの順序で含む燃料電池用触媒の製造方法を実施することにより、比較例 2 に係る燃料電池用触媒を作製した。すなわち、比較例 2 においては、繊維状ナノ炭素作製工程で作製された繊維状ナノ炭素をそのまま用いて当該繊維状ナノ炭素に貴金属触媒粒子を担持させた。なお、繊維状ナノ炭素作製工程及び貴金属触媒粒子担持工程は、実施例 1 と同じである。

30

【0078】

#### [比較例 3]

E-TEK 社から販売されている、カーボン微粒子に貴金属触媒粒子を担持させた燃料電池用触媒を比較例 3 とした。

【0079】

## 2. 単電池評価

### (1) スラリーの作製

実施例 1 及び比較例 1 ~ 3 に係る燃料電池用触媒のそれぞれに炭素含有ペーストを混合してスラリーを作製した。

40

表 2 は、実施例 1 及び比較例 1 ~ 3 における貴金属使用量を示す表である。表 2 に示すように、貴金属使用量（すなわちスラリーにおける貴金属触媒粒子の全重量と炭素の全重量との和に占める貴金属触媒粒子の全重量の比率）は、実施例 1 並びに比較例 1 及び 2 の場合は 40% であり、比較例 3 の場合は 60% である。

【0080】

【表 2】

試料名	含有量 (mg/cm <sup>2</sup> )			貴金属使用量 (wt%)	備考
	Pt	Ru	C		
実施例1	1.33	0.67	3	40	酸化性ガスを用いてメソ気孔形成
比較例1	1.33	0.67	3	40	還元性ガスを用いてメソ気孔形成
比較例2	1.33	0.67	3	40	メソ気孔形成せず
比較例3	2	1	2	60	E-TEK

10

## 【0081】

## (2) 単電池評価系の作製

図6は、単電池評価系200を説明するために示す図である。

まず、「実施例1並びに比較例1～3に係る燃料電池用触媒」、「ナフィオン115（デュポン株式会社製、ナフィオンはデュポン株式会社の商標。）及びナフィオン分散液20重量%」並びに「市販のPt-black（Johnson Matthey社製、6mg/cm<sup>2</sup>）」を積層し、これらを135の温度下、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力を10分間印加することにより電極接合体（MEA）204を作製した。実施例1並びに比較例1～3に係る燃料電池用触媒が燃料極触媒212となり、「ナフィオン115」及びナフィオン分散液が電解質膜230となり、市販のPt-blackが空気極触媒222となる。電極接合体204の面積は、25mm×25mmである。

20

## 【0082】

その後、電極接合体204に燃料極集電体214及びを空気極集電体224を取り付けることにより、燃料電池（ダイレクトメタノール型燃料電池）202を作製し、当該燃料電池202を用いて図6に示すような単電池評価系200を作製した。

## 【0083】

## (3) 単電池評価

単電池評価系200における燃料極210に2Mのメタノールを4ml/分の流量で供給するとともに、空気極220に酸素を200ml/分の流量で供給したときの電圧及び電流を電圧計242及び電流計244を用いて、負荷240の抵抗値を変化させながら測定し、単電池評価を行った。

30

## 【0084】

図7～図10は、単電池評価の結果を示す図である。図7は、実施例1に係る燃料電池用触媒を用いた単電池における産生電力密度を示す図であり、図8は、比較例1に係る燃料電池用触媒を用いた単電池における産生電力密度を示す図であり、図9は、比較例2に係る燃料電池用触媒を用いた単電池における産生電力密度を示す図であり、図10は、比較例3に係る燃料電池用触媒を用いた単電池における産生電力密度を示す図である。

## 【0085】

表3は、単電池評価結果を示す表である。表3においては、実施例1並びに比較例1～3における最大産生電力密度を示す。

40

【表 3】

試料名	貴金属使用量 (wt%)	最大産生電力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )			備考
		30°C	60°C	90°C	
実施例1	40	62	122	197	酸化性ガスを用いてメソ気孔形成
比較例1	40	46	109	184	還元性ガスを用いてメソ気孔形成
比較例2	40	46	113	165	メソ気孔形成せず
比較例3	60	40	116	140	E-TEK

10

## 【0086】

図7～図10及び表3からもわかるように、実施例1に係る燃料電池用触媒を用いた単電池は、比較例1～3に係る燃料電池用触媒を用いた単電池に比べて最大産生電力密度が高く、ひいては燃料電池効率が高いことがわかった。

## 【0087】

以上、本発明の燃料電池用触媒の製造方法、電極接合体及び燃料電池を上記の実施形態に基づいて説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の態様において実施することが可能であり、例えば次のような変形も可能である。

20

## 【0088】

(1) 上記実施形態においては、繊維状ナノ炭素として、ヘリングボーン構造を有する繊維状ナノ炭素を用いたが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、プレートレット構造を有する繊維状ナノ炭素を用いることもできる。

## 【0089】

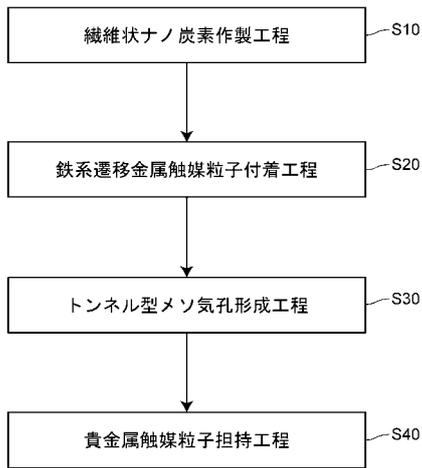
(2) 上記実施例においては、貴金属使用量として40重量%のものを用いたが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、貴金属使用量として40重量%以上のものを用いることもできるし、40重量%未満のものを用いることもできる。

## 【0090】

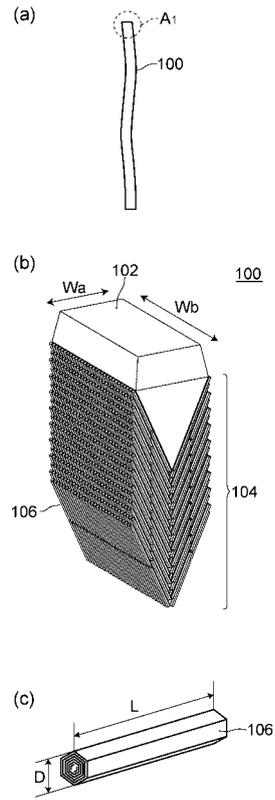
(3) 上記実施例においては、本発明の燃料電池用触媒によって製造された燃料電池用触媒を燃料極触媒の材料として用いたが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、空気極触媒の材料として用いることもできる。

30

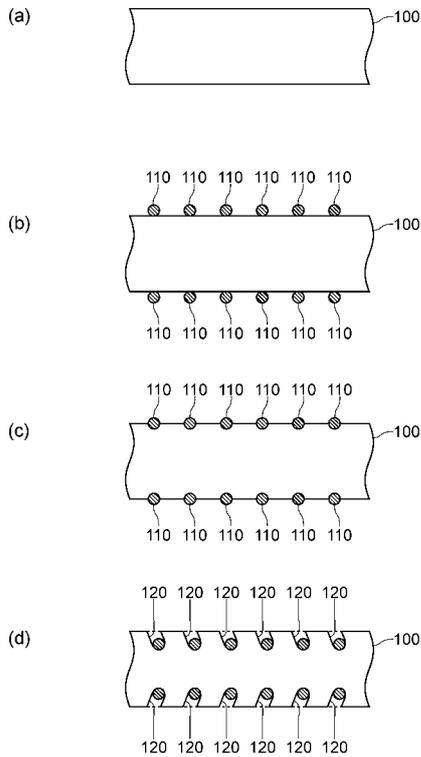
【 図 1 】



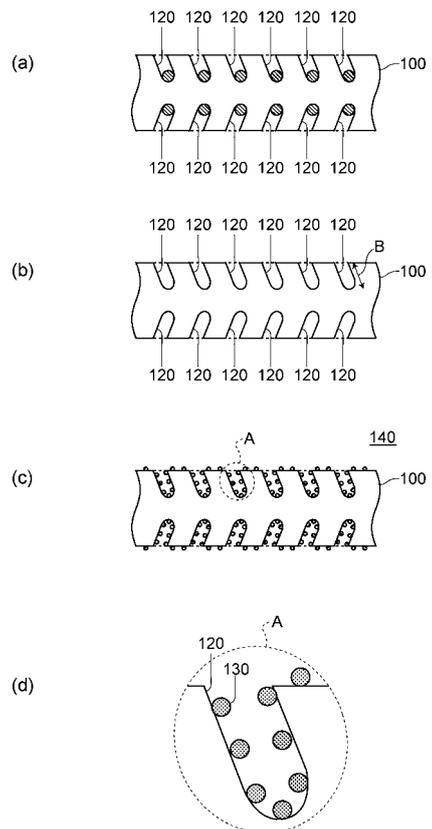
【 図 2 】



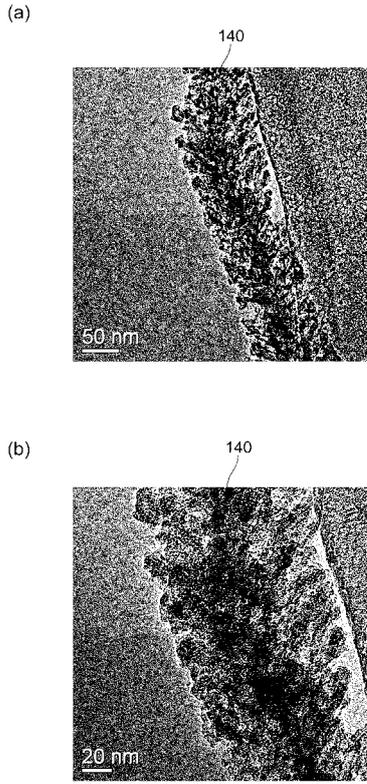
【 図 3 】



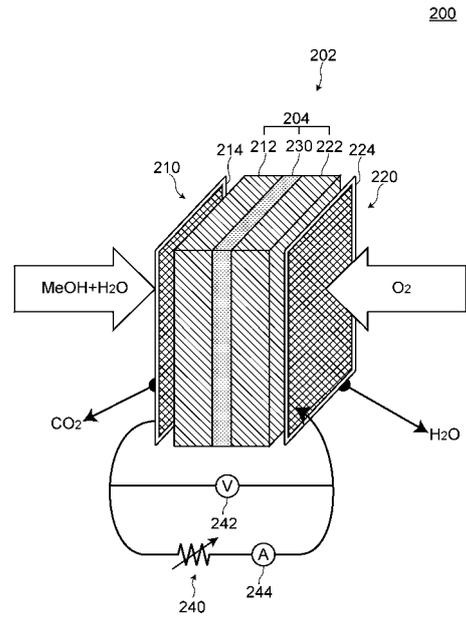
【 図 4 】



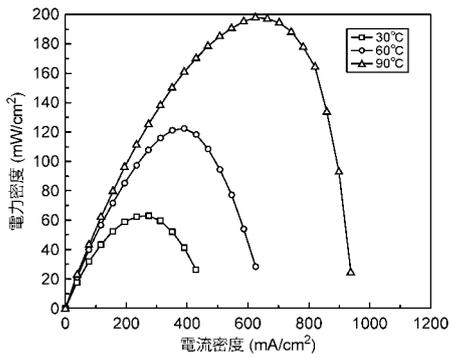
【 図 5 】



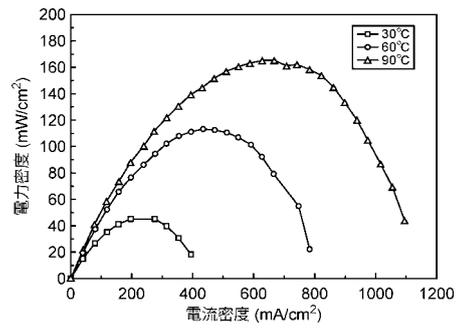
【 図 6 】



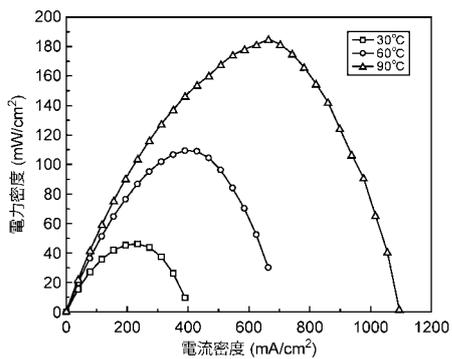
【 図 7 】



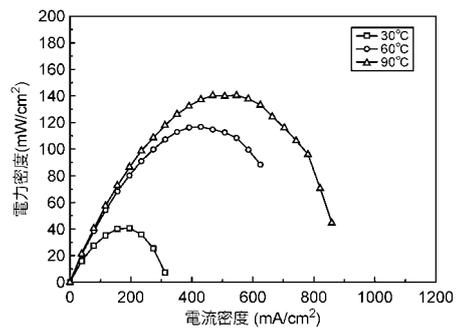
【 図 9 】



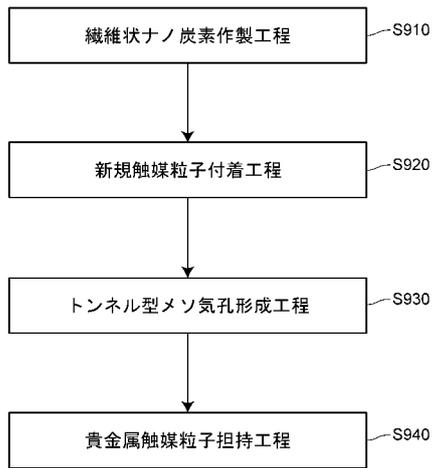
【 図 8 】



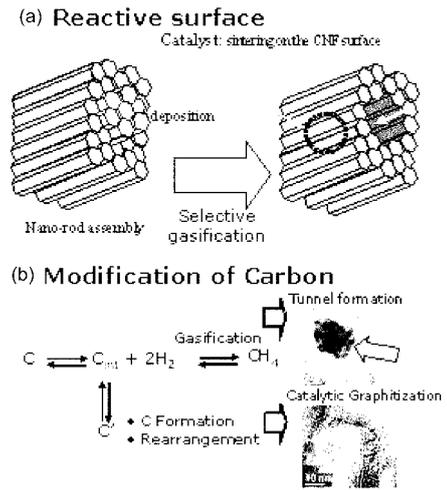
【 図 10 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2008/055145
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01M4/88(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J32/00(2006.01)i, B01J37/12(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/88, B01J23/46, B01J32/00, B01J37/12, C01B31/02, H01M4/96  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 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-334527 A (University of Tsukuba), 14 December, 2006 (14.12.06), Claims; Par. Nos. [0029] to [0042] (Family: none)	1-12
Y	JP 2007-527348 A (Statoil ASA), 27 September, 2007 (27.09.07), Claims; Par. No. [0034] & US 2007/0215520 A1 & EP 1694599 A & WO 2005/054124 A1 & CA 2545879 A & CN 1886335 A	1-12
Y	JP 2006-193836 A (Kyushu University), 27 July, 2006 (27.07.06), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 June, 2008 (17.06.08)		Date of mailing of the international search report 01 July, 2008 (01.07.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/055145

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-240958 A (Kyushu University), 14 September, 2006 (14.09.06), Claims (Family: none)	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2008/055145	
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, B01J23/46(2006.01)i, B01J32/00(2006.01)i, B01J37/12(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/88, B01J23/46, B01J32/00, B01J37/12, C01B31/02, H01M4/96			
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 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008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 請求の範囲の番号	
Y	JP 2006-334527 A (国立大学法人 筑波大学) 2006.12.14, 【特許請求の範囲】, 【0029】 - 【0042】 (ファミリーなし)	1-12	
Y	JP 2007-527348 A (スタットオイル エイエスエイ) 2007.09.27, 【特許請求の範囲】, 【0034】 & US 2007/0215520 A1 & EP 1694599 A & WO 2005/054124 A1 & CA 2545879 A & CN 1886335 A	1-12	
Y	JP 2006-193836 A (国立大学法人九州大学) 2006.07.27, 【特許請求の範囲】, 【0017】 (ファミリーなし)	1-12	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 17.06.2008		国際調査報告の発送日 01.07.2008	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 前田 仁志	4X 9157
		電話番号 03-3581-1101	内線 3477

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2008/055145
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 請求の範囲の番号
Y	JP 2006-240958 A (国立大学法人九州大学) 2006.09.14, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-12

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>B 0 1 J</b>	<b>37/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	37/14
<b>B 0 1 J</b>	<b>35/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	37/08
<b>C 0 1 B</b>	<b>31/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	35/02 H
<b>B 0 1 J</b>	<b>35/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 1 B	31/02 1 0 1 F
<b>B 0 1 J</b>	<b>37/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	35/10 3 0 1 J
<b>H 0 1 M</b>	<b>8/10</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	37/02 1 0 1 D
			H 0 1 M	8/10

Fターム(参考) 4G146 AA11 AB06 AC04A AC04B AC07A AC07B AC08A AC09A AC10A AD35  
 BA08 BA12 BA48 BC08 BC32A BC33A BC33B BC34A BC43 BC44  
 CA09  
 4G169 AA03 AA08 BA08A BA08B BB01C BB02A BB02B BC32A BC33A BC66A  
 BC66B BC67A BC68A BC69A BC70A BC70B BC72A BC75A BC75B BD02A  
 BD02B BD02C CC32 DA05 EA03X EA03Y EB18X EB18Y EB19 EC03X  
 EC03Y EC04X EC04Y EC05X EC05Y EC14X EC14Y EC15X EC15Y FA02  
 FB14 FB19 FB36 FB40 FB45 FC03 FC07 FC08  
 5H018 AA06 AS01 BB01 BB05 BB06 BB12 BB17 DD05 EE02 EE03  
 EE04 EE05 EE07 EE10 EE17 HH01 HH02 HH03 HH04 HH05  
 HH06 HH08  
 5H026 AA06 BB01 BB08 BB10 CX02 EE02 EE05 EE08 HH01 HH02  
 HH03 HH04 HH05 HH06 HH08

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。