

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6638879号  
(P6638879)

(45) 発行日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(24) 登録日 令和2年1月7日(2020.1.7)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86	M
BO 1 J 23/63 (2006.01)	BO 1 J 23/63	M
HO 1 M 4/92 (2006.01)	HO 1 M 4/92	
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/86	B
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 4/88	K
請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-4627 (P2016-4627)	(73) 特許権者	301023238 国立研究開発法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(22) 出願日	平成28年1月13日(2016.1.13)	(73) 特許権者	503359821 国立研究開発法人理化学研究所 埼玉県和光市広沢2番1号
(65) 公開番号	特開2016-149343 (P2016-149343A)	(73) 特許権者	301032942 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号
(43) 公開日	平成28年8月18日(2016.8.18)	(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
審査請求日	平成30年11月2日(2018.11.2)	(72) 発明者	森 利之 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立 研究開発法人物質・材料研究機構内 最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	特願2015-9968 (P2015-9968)		
(32) 優先日	平成27年1月22日(2015.1.22)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 微量白金担持セリアナノワイヤ及びその製造方法、並びにその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面が、Pt<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-酸素欠陥-セリウム欠陥構造を有し、前記欠陥構造に対する金属白金の原子比が4.12未満の組成を有する、白金担持セリアナノワイヤ。

【請求項2】

前記Pt<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-酸素欠陥-セリウム欠陥構造は、クレーガー-ピンクの表記法にしたがって下式で表される、請求項1に記載の白金担持セリアナノワイヤ。



【請求項3】

請求項1または2に記載の白金担持セリアナノワイヤを含む、電極材料。

【請求項4】

請求項3に記載の電極材料を含む、燃料電池。

【請求項5】

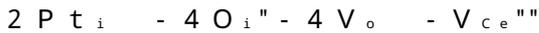
還元剤及び塩化白金酸を含む水中に分散させたセリアナノワイヤに量子ビームを照射して、前記セリアナノワイヤ表面にPt<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-酸素欠陥-セリウム欠陥構造を有する白金担持セリアナノワイヤを製造する方法。

【請求項6】

前記量子ビームは、プロトンビーム、電子線及び線からなる群から選択される少なくとも一つである、請求項5に記載の白金担持セリアナノワイヤの製造方法。

【請求項7】

前記 Pt<sup>2+</sup> - O<sup>2-</sup> - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造が、クレーガー - ピンクの表記法にしたがって下式で表される、請求項 5 または 6 に記載の白金担持セリアナノワイヤの製造方法。



【請求項 8】

前記還元剤がエタノールである、請求項 5 から 7 のいずれか一項に記載の白金担持セリアナノワイヤの製造方法。

【請求項 9】

前記水中に分散させた前記セリアナノワイヤを、前記還元剤及び前記塩化白金酸を含む前の水中に分散させた前記セリアナノワイヤに量子ビームを照射することによって得るステップを更に含む、請求項 5 から 8 のいずれか一項に記載の白金担持セリアナノワイヤの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、白金担持量が従来に比べてはるかに少ない、いわゆる白金担持量が微量のセリア（本願では、「酸化セリウム」又は「CeO<sub>x</sub>」とも称する。）ナノワイヤ及びその製造方法に関するものであって、特に、電池（とりわけ、燃料電池）用の電極材料として使用するものに関する。

【背景技術】

【0002】

白金は、従来から高い電極性能を示すことが知られているため、燃料電池等の電極材料として広く利用されている。白金を担持させた電極材料を製造する場合、工業的には 30 重量% や 50 重量%（なお、本願では、「重量%」を「wt%」とも称する。）という大量の白金担持量で通常製造されているが、白金は希少で非常に高価な資源である。また、白金は、電極材料の分野に限らず、多種多様な分野でも触媒材料等としての利用価値がとて高い貴金属元素の一つである。

そこで、電極材料の分野では、製造コストや資源の有効利用等の観点から、担持する白金量の大幅な低減と高電極性能を同時に実現できる電極材料が求められている。特に、CO<sub>2</sub>排出ガスの大幅な削減に資する技術として注目されている燃料電池の分野では、その開発が急務となっている。

【0003】

一方、本発明者らは、所定の条件下で、セリアナノワイヤと塩化白金酸（K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O）を混合した後、水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として用いて、塩化白金酸を室温で白金に還元することによって得られた白金担持セリアナノワイヤは、高分子電解質形燃料電池（PEFC）のアノード用の材料として用いると、メタノールの電気化学的酸化反応活性に優れ、CO 耐性を向上させることを報告している（特許文献 1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2013 - 114915 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、担持されている白金の利用効率を向上させることによって、既存の電極材料に担持されている白金量よりもはるかに少ない白金担持量でも高電極性能を発揮できる白金担持セリアナノワイヤ及びその製法を提供することを目的とする。

特に、電極材料として使用でき、電池（とりわけ、燃料電池）に利用可能なものを提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者らは、白金担持セリアナノワイヤを構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面（本願では、「白金担持セリアナノワイヤ表面」とも称する。）に形成される化学組成とこの化学組成が与える電極性能への影響等を鋭意検討した結果、セリアナノワイヤと塩化白金酸を水中で混合した後、還元剤を用いて白金担持セリアナノワイヤを製造する過程で $H^+$ （プロトン）ビームのような量子ビームの照射を行うと、得られる白金担持セリアナノワイヤを構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面に新規な化学組成が形成され、既存の電極材料に担持されている白金量よりもはるかに少ない白金担持量でも高い酸素還元反応（ORR）活性を発現できること等を見出し、本発明を完成するに至った。

10

ここで、白金担持セリアナノワイヤを構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面に形成される新規な化学組成とは、新規な化学成分を含む場合だけでなく、その界面に形成される各成分の割合が既存のものと異なる場合も含む意である。例えば、既存の白金担持セリアナノワイヤとの対比で説明すると、それを構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面に形成される化学成分が同じであっても、その中の電極性能を著しく向上させる化学構造に帰属される成分の割合が、既存の白金担持セリアナノワイヤを構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面に形成されるその成分の割合よりも高い場合、白金担持セリアナノワイヤを構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面に新規な化学組成が形成されていることになる。

20

## 【0007】

本発明は以下の構成を有する。

（１）本発明の一側面によれば、表面が、 $Pt^{2+} - O^{2-}$  - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造を有し、更に、この欠陥構造に対する金属白金の原子比が4.12未満である組成を有する、白金担持セリアナノワイヤが与えられる。

（２）ここで、前記 $Pt^{2+} - O^{2-}$  - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造は、クレージャー - ピンクの表記法にしたがって下式で表されるものであってもよい。



30

（３）本発明の他の側面によれば、前記いずれかの白金担持セリアナノワイヤを含む、電極材料が与えられる。

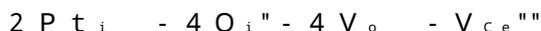
（４）また、本発明の他の側面によれば、前記電極材料を含む、燃料電池が与えられる。

（５）本発明の他の側面によれば、還元剤及び塩化白金酸を含む水中に分散させたセリアナノワイヤに量子ビームを照射することによって、セリアナノワイヤ表面に $Pt^{2+} - O^{2-}$  - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造を有する白金担持セリアナノワイヤを製造する方法が与えられる。

（６）ここで、前記量子ビームは、プロトンビーム、電子線及び $\gamma$ 線からなる群から選択される少なくとも一つであってもよい。

40

（７）また、前記いずれかの白金担持セリアナノワイヤの製造方法において、 $Pt^{2+} - O^{2-}$  - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造が、クレージャー - ピンクの表記法にしたがって下式で表されるものであってもよい。



（８）また、前記いずれかの白金担持セリアナノワイヤの製造方法において、前記還元剤はエタノールであってもよい。

（９）また、前記いずれかの白金担持セリアナノワイヤの製造方法において、前記水

50

中に分散させたセリアナノワイヤは、前記還元剤及び前記塩化白金酸を含める前の水中に分散させた前記セリアナノワイヤに量子ビームを照射することによって得られるものであってもよい。

【発明の効果】

【0008】

本発明により、既存の電極材料に担持されている白金量よりはるかに少ない白金担持量でも高い電極性能を発揮する電極材料が提供できる。そのため、低コストで、高性能な電極や電池を提供することが可能である。特に、コストや電極性能等の点で優れた燃料電池用の電極やそれを用いる燃料電池を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】(a) 本願の実施例で作製されたセリアナノワイヤのSEM像。(b) 本願の実施例で作製されたセリアナノワイヤのTEM像。(c) 本願の実施例で作製されたセリアナノワイヤのTEMを用いた制限視野電子回折パターン(Selected Area Electron Diffraction Pattern: SAEDP)。

【図2】本発明の参考例として、量子ビームを照射せずに作製された白金担持量が5wt%の白金担持セリアナノワイヤ電極(本願では「5wt%Pt担持CeO<sub>x</sub>ナノワイヤ/C」とも称する。)を構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面のX線光電子分光法(入射プローブ:軟X線、線源:Alであり、本願では、「X線光電子分光法」を「XPS」とも称する。)による測定結果を示す図((a) Pt 4fの結合エネルギーとスペクトル強度の関係を示す図。(b) Ce 3dの結合エネルギーとスペクトル強度の関係を示す図。)

【図3】本発明の実施例として、量子ビームを照射して作製された白金担持量が0.5wt%の白金担持セリアナノワイヤ電極(本願では「0.5wt%Pt担持CeO<sub>x</sub>ナノワイヤ/C」とも称する。)を構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面のXPS(入射プローブ:軟X線、線源:Al)による測定結果を示す図((a) Pt 4fの結合エネルギーとスペクトル強度の関係を示す図。(b) Ce 3dの結合エネルギーとスペクトル強度の関係を示す図。)

【図4】(a) 白金を担持していないセリアナノワイヤを、酸素気流中400℃で仮焼して十分に酸化することによって得られるセリアナノワイヤのXPS Ce 3dスペクトル(入射プローブ:軟X線、線源:Al)。(b) 白金担持セリアナノワイヤ(図中では、Pt-CeO<sub>x</sub>と表記)から得られるXPS Ce 3dスペクトル(入射プローブ:軟X線、線源:Al)と図4(a)のXPS Ce 3dスペクトルを同一スケールで比較した図。(c) 図4(b)における、白金担持セリアナノワイヤのXPS Ce 3dスペクトルと白金を担持していないセリアナノワイヤのXPS Ce 3dスペクトルの両者のu''でのピークの高さを一致させた図。

【図5】(a) 本発明の実施例として、量子ビームを照射して作製された0.5wt%Pt担持CeO<sub>x</sub>ナノワイヤ/Cと、(b) 本発明の比較例として、白金担持量が20wt%の市販の白金電極(本願では、「20wt%Pt/C」とも称する。)と、(c)

本発明の参考例として、量子ビームを照射せずに作製された5wt%Pt担持CeO<sub>x</sub>ナノワイヤ/Cの各種電極のORR活性を比較した図(測定法:回転電極法、測定条件:2000rpmの電極回転速度、0.5MのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の電解質水溶液、10mV/秒の電位掃引速度、28℃の電解質水溶液温度)。

【図6】プロトンビーム又は電子線照射を1kGyの吸収線量で照射して作製された0.5wt%Pt担持CeO<sub>x</sub>ナノワイヤ/Cを構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面の硬X線光電子分光法(放射光施設Spring 8ビームライン(15XU)、hν=5953eV)による測定結果を示す図((A1) プロトンビーム照射した場合のPt 4fの結合エネルギーとスペクトル強度の関係を示す図。(A2)

プロトンビーム照射した場合のCe 3dの結合エネルギーとスペクトル強度の関係を示す図。(B1) 電子線照射した場合のPt 4fの結合エネルギーとスペクトル強度の関

10

20

30

40

50

係を示す図。(B2) 電子線照射した場合のCe 3dの結合エネルギーとスペクトル強度の関係を示す図。)

【図7】プロトンビーム又は電子線を20kGyの吸収線量で照射して作製された0.5wt%Pt担持CeO<sub>x</sub>ナノワイヤ/C、及び市販の20wt%Pt/Cに関して作製したKotekchy-Levichプロット(本願では、「K-Lプロット」とも称する。)に基づいて得たTafel線を示す図((a)プロトンビーム照射により作製された0.5wt%Pt担持CeO<sub>x</sub>ナノワイヤ/Cに関するTafel線。(b)プロトンビーム照射により作製された0.5wt%Pt担持CeO<sub>x</sub>ナノワイヤ/Cに関するTafel線。(c)市販の20wt%Pt/Cに関するTafel線。)

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができることに留意すべきである。

【0011】

本発明の白金担持セリアナノワイヤにおいて、白金が担持されているセリアナノワイヤは、直径が10~100nm、長さが1000~5000nmの形態である。

セリアとは酸化セリウムのことであるが、本発明の白金担持セリアナノワイヤを構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面では、通常、酸化数が3価のCe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と酸化数が4価のCeO<sub>2</sub>とが混在した状態で存在している。そのため、この界面におけるセリアは、化学式で表記すると、CeO<sub>x</sub>(xは1.5以上2.0以下)と表される。但し、この化学式での表記は、Ceの原子数を1としたときの酸素原子の数をxとして表記していることに留意すべきである。そのため、例えば、酸化セリウムの一つであるCe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、上記化学式のCeO<sub>1.5</sub>の場合に対応することになる。

【0012】

セリアナノワイヤ表面に担持されている白金の利用効率を高めるためには、電極性能を著しく向上させる化学構造を、白金担持セリアナノワイヤを構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面、即ち白金担持セリアナノワイヤ表面にできる限り多く形成させる必要がある。そのため、本発明の白金担持セリアナノワイヤでは、その製造過程で量子ビームを使用する。

ここで、本発明の白金担持セリアナノワイヤの製造工程で照射する量子ビームは、本発明の目的を達成できる量子ビームであれば特に制限はなく、例えば、イオンビーム(例えば、プロトンビーム)や電子線等の粒子線やガンマ線等の電磁波が挙げられる。中でも、プロトンビーム、電子線、又はガンマ線が好ましい。これらの量子ビームは組み合わせで使用してもよい。プロトンビームは、電子線を構成する電子の質量やガンマ線によるセリアナノワイヤ表面にあたるエネルギーの観点から、更に好ましい。

本発明の白金担持セリアナノワイヤの製造工程で照射する量子ビームは、還元剤と塩化白金酸とを含む水中にセリアナノワイヤを分散させたものに適用する。

但し、還元剤と塩化白金酸を添加する前に、水中にセリアナノワイヤを分散させたものに量子ビームを照射し、その後、この照射後のセリアナノワイヤの分散液に還元剤と塩化白金酸を添加してから再度量子ビームを照射してもよい。この方法では、最初の量子ビームの照射によって、セリアナノワイヤ表面に格子欠陥を形成させ、二回目の量子ビームの照射によって、還元剤の存在下で、塩化白金酸を還元しながら電極性能を著しく向上させる化学構造を白金担持セリアナノワイヤ表面に形成させることを主眼としている。照射する二回の量子ビームは同じものでも異なるものでもよい。また、最初の量子ビームの照射の後、二回目の量子ビームを照射する前に、最初の量子ビームの照射によって多くの欠陥が形成されたセリアナノワイヤに対して塩化白金酸を十分に混合してなじませることも好ましい。

また、ここで述べられた還元剤とは、塩化白金酸の還元剤のことであり、例えば、エタノールが挙げられる。但し、還元剤の種類は、本発明の目的を達成できるものであれば特

10

20

30

40

50

に制限はない。

### 【0013】

本発明の白金担持セリアナノワイヤでは、それを構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との界面、即ち白金担持セリアナノワイヤ表面に形成される成分の中で、電極性能を著しく向上させる成分の化学構造は、図2(a)のXPSによるPt 4fの4f<sub>7/2</sub>スペクトルを用いて説明すると71.9 eVでのピークに、図3(a)のXPSによるPt 4fの4f<sub>7/2</sub>スペクトルを用いて説明すると72.1 eVでのピークに帰属されるものである。なお、これらのXPS測定では、入射プローブとして軟X線を、線源としてAlを使用した。現時点では、この化学構造は、その構造に参与し得る元素や欠陥並びに電荷バランス等を総合的に勘案して、白金カチオン(Pt<sup>2+</sup>)と酸素アニオン(O<sup>2-</sup>)と酸素欠陥とセリウム欠陥で構成される欠陥構造の欠陥クラスター(本願では、「Pt<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-酸素欠陥-セリウム欠陥構造」とも称する。)であると考えている。

10

本発明の白金担持セリアナノワイヤの製造過程において量子ビームを使用すると、電極性能を著しく向上させるPt<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-酸素欠陥-セリウム欠陥構造の構成成分にはなっていない白金種の量が減り、その減少分に相当する白金がPt<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-酸素欠陥-セリウム欠陥構造の増加に寄与することになる。その結果、本発明の白金担持セリアナノワイヤでは、その表面に存在する電極性能を著しく向上させるPt<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-酸素欠陥-セリウム欠陥構造の割合が増加する。このようにして、本発明の白金担持セリアナノワイヤでは、白金の利用効率が高められ、既存の電極材料に担持されている白金量よりかはるかに少ない量でも高電極性能を発揮すると考えている。

20

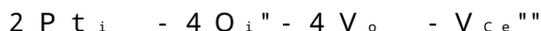
ここで、電極性能を著しく向上させるPt<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-酸素欠陥-セリウム欠陥構造の構成成分にはなっていない白金種とは、具体的には価数が0の金属白金、PtOに由来するPt<sup>2+</sup>種(図2(a)のXPSによるPt 4fの4f<sub>7/2</sub>スペクトルにおいて、72.9 eVの結合エネルギーでのピークに帰属されるものであり、本願では、「2価の白金種」とも称する。)、Pt<sup>4+</sup>のイオンやPtO<sub>2</sub>(本願では、「4価の白金種」とも称する。)が挙げられる。この欠陥構造の構成成分にはなっていないこれらの白金種の中では、通常、価数が0の金属白金の割合が最も高い。

本発明の白金担持セリアナノワイヤでは、その表面に存在するPt<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-酸素欠陥-セリウム欠陥構造の割合は、既存の電極材料に担持されている白金量よりもはるかに少ない白金担持量でも高電極性能を発揮可能な白金担持セリアナノワイヤを提供するという観点から、この欠陥構造に対する同表面に存在する価数が0の金属白金との原子比で4.12未満とすることが好ましい。この原子比は、XPSによるPt 4fの4f<sub>7/2</sub>スペクトルのスペクトル強度から求められる。

30

### 【0014】

Pt<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-酸素欠陥-セリウム欠陥構造に関して、格子欠陥を表記するクレーガー-ピンクの表記法に従えば、以下の欠陥化学式で表すことが可能である。



40

ここで、Pt<sub>i</sub> は、原子間位置(i)に白金カチオンが+2価の有効電荷で存在することを、O<sub>i</sub>は、原子間位置(i)に酸素アニオンが-2価の有効電荷で存在することを、V<sub>o</sub> は+2価の有効電荷を持つ酸素欠陥を、そしてV<sub>Ce</sub>は-4価の有効電荷を持つセリウム欠陥を意味する。

因みに、セリアナノワイヤの表面に担持される白金とそのセリアナノワイヤとの間で形成される欠陥構造の形成反応に関して、クレーガー-ピンクの表記法にしたがって表記すれば、以下の反応が考えられる。



50

ここで、 $Ce_{ce}^x$ は、セリウム原子の位置を占める有効電荷を持たないセリウム原子を、 $O_o^x$ は、酸素原子の位置を占める有効電荷を持たない酸素原子を、そして $V_i^x$ は、原子間位置( $i$ )を占める格子欠陥を意味する。

この欠陥構造の形成に関する反応式は、白金を担持させるセリアナノワイヤの表面に、たとえばイオンビーム( $H^+$ イオン)のような量子ビームを照射することによって多くの格子欠陥( $6V_i^x$ )を生じさせると、白金酸化物は、 $2Pt_i - 4O_i - 4V_i - 4V_{ce}$ という欠陥構造の欠陥クラスターを形成することを示唆している。

#### 【0015】

本願において定めのない条件については、本発明の目的を達成できる範囲において、特に制限はない。

#### 【実施例】

#### 【0016】

次に、実施例を挙げて本実施の形態をより具体的に説明するが、本実施の形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0017】

#### [セリアナノワイヤの合成]

まず、セリアナノワイヤを以下の手順によって合成した。

1. 塩化セリウム( $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ )が1mM、尿素が25mM、そして臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)が4mMの各種濃度になるように無水エタノール15mlを加えて1時間攪拌した。
2. 攪拌物をオートクレーブに移し、その中で、80℃で4日間保持した。
3. 濾過して得られたセリアナノワイヤを水で3回、次にエタノールで3回洗浄し、窒素雰囲気中で乾燥した。このようにして合成されたセリアナノワイヤは、目視的には粉末であった。

上記手順により合成されたセリアナノワイヤの形態は、SEM(走査型電子顕微鏡)とTEM(透過型電子顕微鏡)を用いて測定した。SEMには、HITACHI製S-8000を使用し、TEMには、FEI製Technai(商標)F30(300kVの加速電圧)を使用した。そのSEM像を図1(a)に、そのTEM像を図1(b)に、そしてTEMを用いたその制限視野電子回折パターンを図1(c)に示す。

図1(a)より、ナノワイヤの形状であることを確認した。

図1(b)より、セリア( $CeO_x$ )ナノワイヤ表面は、ナノスケールでは粗く、主に $CeO_x$ 粒子からなる突起部を有していることを確認した。

TEM分析スケールでの結晶相の同定のために行った制限視野電子回折法による分析結果を示す図1(c)においては、その電子回折環(Electron Diffraction Ring)が $CeO_2$ に帰属( $CeO_2$ の $d(111)$ は約3.1オングストローム、 $d(200)$ は約2.7オングストローム)されることを確認した。

また、合成されたセリアナノワイヤは、そのSEM像やTEM像から、直径が10~100nmで、長さが1000~5000nmの形態であることを確認した。

#### 【0018】

#### [プロトンビーム照射を用いた白金担持セリアナノワイヤの作製]

次に、プロトンビーム照射を用いて白金担持セリアナノワイヤ(具体的には、白金担持量が0.5wt%の白金担持セリアナノワイヤ)を製造した。その手順を以下に示す。

1. 上記手順により合成されたセリアナノワイヤ粉末を20mg秤量し、容積が25mlの容器であって、側面に直径1mmの穴が容器の底から1cmの高さに空いている容器に入れ、その穴の下の高さまで蒸留水を満たし、マグネティックスターラーを用いてセリアナノワイヤが容器の底に沈積しない程度の速度で攪拌した。

2. 1時間攪拌した後、カプトン(商標)フィルムを用いた高分子フィルターが先端に取り付けられた、ガラスキャピラリーからなるガラスプローブをこの容器の穴に挿入し、さらに、このガラスキャピラリーからなるガラスプローブの先端が、攪拌中、液面の下に

10

20

30

40

50

なるように蒸留水を加えた。攪拌はその間も続け、合計で24時間行った。なお、この攪拌は、セリアナノワイヤの凝集を弱め、分散性が良くなる程度（即ち、水中でセリアナノワイヤが浮遊しやすい状態になる程度）まで行えばよい。通常、10分以上が好ましい。

3. その後、攪拌を続けながら、プロトンビーム照射（吸収線量：500 Gy以上1k Gy以下）を1時間行った。ここでは、カプトン（商標）フィルムを用いた高分子フィルターが先端に取り付けられた、ガラスキャピラリーからなるガラスプローブを用いているため、印加（加速）電圧として、カプトン（商標）フィルムの真空障壁をプロトンが超えるための印加（加速）電圧（200 kV以上）を使用した。具体的には、3 MVの印加（加速）電圧を使用した。

4. その後、プロトンビーム照射を止め、この容器に、塩化白金酸（ $K_2PtCl_4 \cdot H_2O$ ）を水に溶解させた  $5.15 \times 10^{-4}$  mMの濃度の水溶液を、マイクロピペットを用いて2 mL添加した。その間も攪拌を続けながら更に30分間混合した。因みに、使用した塩化白金酸の量は、この中の白金全てが作製される白金担持セリアナノワイヤに用いられたときに、その担持量が0.5 wt%となるように設定した。

5. その後、水分含有量が最大で0.001%の超脱水エタノールを塩化白金酸の還元剤としてマイクロピペットを用いて15  $\mu$ l添加し、上述のプロトンビーム照射を更に1時間行った。その間も攪拌を続けながら混合した。

6. 上記1~5の一連の操作を行った後、混合溶液を回収し、更に蒸留水を加えて攪拌しながら洗浄した。その後、遠心分離器によって固液分離し、そこから液体を取り除く（いわゆるデカンテーション）操作を2回繰り返した。遠心分離器によって固液分離してデカンテーションする操作を行う際には、特級エタノールを加えて攪拌しながら洗浄することにより、余分な水分を除去した。その後、窒素ガス中で48時間乾燥して、白金担持セリアナノワイヤを作製した。

因みに、本願の実施例では、このようにして作製した白金担持セリアナノワイヤを10 mg用いて、そこに0.05 mgのカーボンブラックを更に混合させた電極として使用した。

【0019】

[プロトンビーム照射によって作製された白金担持セリアナノワイヤの表面化学組成評価とその結果]

作製した電極試料における白金担持セリアナノワイヤの表面の化学組成をXPSによって測定した。XPS測定には、RIGAKU XPS-7000を使用した。XPSスペクトルは、具体的には、入射プローブとして軟X線、線源としてAl-K（ $h\nu = 1486.6$  eV）を使用して測定した。Pt 4fとCe 3dの内殻準位ピークの結合エネルギー（本願では、単に「結合エネルギー」とも表現する）は、Ce 3dの内殻準位の結合エネルギーを284.5 eVとして使用して補正した。ピークの分離は、ソフトウェアUNIFIT 2009（ドイツLeipzig大学製）を用いて行った。

上記表面における白金種とセリアのXPS測定によるピーク（図3の（a）と（b））に関しては、参考例として特許文献1に記載の量子ビームを使用しない方法を用いて作製された白金担持量が5 wt%の白金担持セリアナノワイヤ電極を構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面、即ち、5 wt% Pt担持CeO<sub>x</sub>ナノワイヤ/Cの電極表面のXPS測定結果（図2の（a）と（b））に基づいて同定した。

図2（a）は、参考例の5 wt% Pt担持CeO<sub>x</sub>ナノワイヤ/Cの電極表面における白金種のXPS測定結果を示す。この図から、Pt 4fスペクトルには、スピン軌道による二重項分裂（4f<sub>7/2</sub>と4f<sub>5/2</sub>）が存在することを確認した。図2（a）のPt 4f<sub>7/2</sub>のスペクトルに関して、価数が0の金属白金によるピークが70.9 eVの結合エネルギーでのピークと、2価の白金種によるピークが72.9 eVの結合エネルギーでのピークと、4価の白金種によるピークが73.5 eVの結合エネルギーでのピークと、そして、Pt<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-酸素欠陥-セリウム欠陥構造によるピークが71.9 eVの結合エネルギーでのピークと帰属される。なお、図2（a）では、便宜上、価数が0の金属白金をPt<sup>0</sup>、2価の白金種をPt<sup>2+</sup>、4価の白金種をPt<sup>4+</sup>、Pt<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>

10

20

30

40

50

- 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造を A と表記している。

【 0 0 2 0 】

図 2 ( a ) の結果から、参考例の 5 w t % P t 担持 C e O<sub>x</sub> ナノワイヤ / C を構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面、即ち、この電極の白金担持セリアナノワイヤ表面における P t<sup>2+</sup> - O<sup>2-</sup> - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造の構成成分にはならなかった金属白金 ( P t<sup>0</sup> ) のピーク強度が最も高く、また、この金属白金 ( P t<sup>0</sup> ) と P t<sup>2+</sup> - O<sup>2-</sup> - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造 ( A ) の原子% ( 本願では、「原子%」を「a t %」とも称する) は、これらのスペクトル強度に基づいて、それぞれ、59.48 a t % と 14.42 a t % と算出され、これらの原子比 ( P t<sup>0</sup> / A ) は 4.12 となることを確認した。また、P t<sup>2+</sup> - O<sup>2-</sup> - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造 ( A ) に寄与していない白金種 ( P t<sup>0</sup> と P t<sup>2+</sup> と P t<sup>4+</sup> ) とこの欠陥構造 ( A ) との原子比 ( ( P t<sup>0</sup> + P t<sup>2+</sup> + P t<sup>4+</sup> ) / A ) では、5.93 であることを確認した。

10

【 0 0 2 1 】

また、図 2 ( b ) は、参考例の 5 w t % P t 担持 C e O<sub>x</sub> ナノワイヤ / C を構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面、即ち、その電極の白金担持セリアナノワイヤ表面におけるセリアの X P S 測定結果を示し、この図にも見られる通り、C e 3 d スペクトルには、スピン軌道による二重項分裂 ( 3 d<sub>5/2</sub> と 3 d<sub>3/2</sub> ) が存在する。ここで、図 2 ( b ) において、 $u_0$ 、 $u'_0$ 、 $u''_0$ 、 $u'''_0$  の表記は、3 価のセリア ( 具体的には、C e<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) に帰属され、 $u_1$ 、 $u'_1$ 、 $u''_1$ 、 $u'''_1$  の表記は、4 価のセリア ( 具体的には、C e O<sub>2</sub> ) に帰属される。なお、図 2 ( b ) では、3 価のセリアを C e<sup>3+</sup>、4 価のセリアを C e<sup>4+</sup> と表記している。

20

【 0 0 2 2 】

図 2 ( b ) の結果から、参考例の 5 w t % P t 担持 C e O<sub>x</sub> ナノワイヤ / C の電極表面のセリアに関しては、3 価のセリアと 4 価のセリアの混合状態で存在し、4 価のセリアに対する 3 価のセリアの原子比 ( C e<sup>3+</sup> / C e<sup>4+</sup> ) は、0.38 であることを確認した。

以下に、上記セリアの原子比 ( C e<sup>3+</sup> / C e<sup>4+</sup> ) の確認方法について詳述する。

図 4 ( a ) に、白金を担持していないセリアナノワイヤを、酸素気流中 400 °C で仮焼して十分に酸化することによって得られるセリアナノワイヤの X P S C e 3 d スペクトル ( 入射プローブ：軟 X 線、線源：A l ) を示す。更に、図 4 ( b ) には、白金を担持した白金担持セリアナノワイヤ ( 図中では、P t - C e O<sub>x</sub> と表記 ) から得られる X P S C e 3 d スペクトル ( 入射プローブ：軟 X 線、線源：A l ) と、図 4 ( a ) のピークを比較するために、双方のスペクトルを同一のスケールで比較した結果を示す。図 4 ( b ) において、 $u'''_0$  のピークのみが、C e<sup>4+</sup> 単独のピークとして帰属されることから、このピークに注目し、 $u'''_0$  のピークの高さを一致させた結果を更に図 4 ( c ) に示す。

30

この比較において、C e<sup>3+</sup> と C e<sup>4+</sup> 以外の価数を有する C e カチオンは存在しないという考えのもと、以下の式から、C e<sup>3+</sup> の割合を計算した。

$$C e^{3+} \text{ の割合} = ( P t - C e O_x \text{ の } ( C e^{4+} + C e^{3+} ) \text{ のピーク強度} ) - ( C e O_2 \text{ の } C e^{4+} \text{ のピーク強度} )$$

40

このようにして計算された C e<sup>3+</sup> の割合と、さきに十分に酸化したセリアナノワイヤから得られた C e<sup>4+</sup> の割合の比を計算することで、C e<sup>3+</sup> / C e<sup>4+</sup> 比を算出した。

【 0 0 2 3 】

実施例の 0.5 w t % P t 担持 C e O<sub>x</sub> ナノワイヤ / C を構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面、即ち、その電極の白金担持セリアナノワイヤ表面に存在する白金種とセリアの各 X P S 測定結果をそれぞれ、図 3 の ( a ) と ( b ) に示す。

【 0 0 2 4 】

図 3 ( a ) の P t 4 f<sub>7/2</sub> のスペクトルを図 2 ( a ) の P t 4 f<sub>7/2</sub> のスペクトル

50

と比較すると、図3(a)では、図2(a)で観測された、 $Pt^{2+} - O^{2-}$  - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造の構成成分にはならなかった白金種（即ち、価数が0の金属白金、2価の白金種、そして4価の白金種）に帰属されるピークは認められず、 $Pt^{2+} - O^{2-}$  - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造に帰属されるピークしか特定できなかった。この結果から、実施例で作製された白金担持セリアナノワイヤのその表面に担持されている白金は、 $Pt^{2+} - O^{2-}$  - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造の形態でのみ存在していると判断した。そのため、実施例の0.5wt% Pt担持 $CeO_x$ ナノワイヤ/Cを構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面、即ち、この電極の白金担持セリアナノワイヤ表面における $Pt^{2+} - O^{2-}$  - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造(A)は100at%か或いはそれに近い値であると判断され、それ故に金属白金( $Pt^0$ )と $Pt^{2+} - O^{2-}$  - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造(A)の原子比( $Pt^0/A$ )は、参考例の4.12よりも小さくなることを確認した。

10

【0025】

なお、図3(a)における $Pt^{2+} - O^{2-}$  - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造のピーク位置は72.1eVであり、図2(a)の71.9eVと僅かなずれがあるが、これはセリアナノワイヤ表面に存在する各種成分の割合の違い等に起因する誤差と推定される。

【0026】

図3(b)より、実施例の0.5wt% Pt担持 $CeO_x$ ナノワイヤ/Cの電極表面のセリアに関しては、図2(b)と同様、3価のセリアと4価のセリアの混合状態で存在することを確認した。なお、図3(b)では、4価のセリアに対する3価のセリアの原子比( $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ )は、上述の計算により、0.42であることを確認した。

20

【0027】

[プロトンビーム照射によって作製された白金担持セリアナノワイヤのORR特性評価とその結果]

実施例として、プロトンビーム照射によって作製された0.5wt% Pt担持 $CeO_x$ ナノワイヤ/Cと、比較例として、市販のPt/C電極(Johnson Matthey Co., HiSPEC 8000)と、参考例として、特許文献1に記載のプロトンビーム等の量子ビームを使用しない方法を用いて作製された5wt% Pt担持 $CeO_x$ ナノワイヤ/Cの各種電極のORR活性を比較して、ORR特性を評価した。

これらの電極のORR特性は、回転電極法により同一条件下で測定した。電解液として0.5Mの $H_2SO_4$ 水溶液を使用した。なお、ここで特定の電解液を挙げたが、これは単なる例示であり、電気伝導性があれば、電解質の種類も濃度も特に問わない。また、参照極としてはAg/AgClを使用した。対極として白金ワイヤを使用した。電極回転速度を2000rpm、電位掃引速度を10mV/秒として、測定を行った。ORR活性は、電解質水溶液を酸素で飽和させた際に測定した値から、電解質水溶液を窒素で飽和させた際に測定した値を差し引くことで求めた。これらの測定結果を図5に示す。

30

また、これらの電極の電流密度 $0.05mAcm^{-2}$ におけるORR電位を表1に示す。この表に示すORR電位に関しては、新たな参考例として、別途、特許文献1に記載のプロトンビーム等の量子ビームを使用しない方法を用いて白金担持量が0.5wt%の白金担持セリアナノワイヤ電極も作製し、その結果を併記した。

40

【0028】

【表 1】

	電極	ORR電位/mV (電流密度0.05mAcm <sup>-2</sup> )
実施例	0.5wt%Pt担持CeO <sub>x</sub> ナノワイヤ/C (プロトンビーム照射有り)	0.90V vs. RHE
比較例	市販のPt/C電極	0.81V vs. RHE
参考例1	5wt%Pt担持CeO <sub>x</sub> ナノワイヤ/C (プロトンビーム照射無し)	0.96V vs. RHE
参考例2	0.5wt%Pt担持CeO <sub>x</sub> ナノワイヤ/C (プロトンビーム照射無し)	測定限界値以下*1

\*1：測定値は大きなノイズを含み、他の例のような明瞭なリニアボルタモグラムを観察できなかったため、ORR活性は、測定限界値以下であると判断した。

## 【0029】

これらの測定結果から、実施例として、プロトンビーム照射を使用して作製された白金担持量が0.5wt%の白金担持セリアナノワイヤ電極によれば、市販のPt/C電極よりもはるかに高いORR活性を示すことが確認された。また、参考例として、特許文献1に記載のプロトンビーム照射を使用しない方法を用いて作製された白金担持量が0.5wt%や5wt%の白金担持セリアナノワイヤ電極よりも優れたORR活性を示すことも確認された。

## 【0030】

電子線照射を使用して白金担持セリアナノワイヤを作製する場合の一実施態様について、以下に述べる。

## 【0031】

[電子線照射を用いた白金担持セリアナノワイヤの作製]

電子線照射を使用して白金担持セリアナノワイヤを作製した。その際、プロトンビーム照射の代わりに電子線照射を使用した以外は、上述の「プロトンビーム照射を用いた白金担持セリアナノワイヤの作製法」で述べた手順と同様な手順で作製した。

電子線照射実験は国立研究開発法人日本原子力研究開発機構に設置された装置（電子線加速器：日新ハイボルテージ株式会社製、加速電圧昇圧方式：コッククロフト・ワルトン型、実験条件：加速電圧2MV、電子電流0.2-0.5mA、電子照射方法：垂直照射）を用いて行い、吸収線量を1kGy、20kGy等に変えて行った。

因みに、1Gyとは、電離放射線の照射により物質1kgにつき1Jの仕事に相当するエネルギーが与えられるときの吸収線量のことである。そのため、例えば、20kGyから40kGyの電子線照射を行い、少し冷やしてから、同じ照射を繰り返すと、その総吸収線量は、2倍の40kGyから80kGyになり、更にもう一度同じ照射を繰り返すと、その総吸収線量は、3倍の60kGyから120kGyになる。

## 【0032】

[電子線照射によって作製された白金担持セリアナノワイヤの表面化学組成の比較評価]

作製した白金担持セリアナノワイヤ電極（即ち、0.5wt%白金担持セリアナノワイヤ/C）を試料として、その電極における白金担持セリアナノワイヤの表面の化学組成を、放射光を光源としたXPS（即ち、硬X線光電子分光法（Hard X-ray Photo-Electron Spectroscopy））のことであり、これを本願では「HXPS」とも称する。）によって測定した。比較のため、上述の「プロトンビーム照射を用いた白金担持セリアナノワイヤの作製法」にしたがって作製した電極試料（但し、吸収線量は1kGy）に関しても、その電極試料における白金担持セリアナノワイヤの表面の化学組成をHXPSによって同様に測定した。

20

30

40

50

H X P S 測定には、放射光施設 S P r i n g 8 ビームライン ( 1 5 X U ) を使用した。この放射光施設の光を用いることにより、最表面から 1 5 オングストローム程度の深さに至るまでの平均的な表面の情報を得た。

H X P S 測定には、 $h\nu = 5953\text{ eV}$  のエネルギーを用いて測定を行い、その分析には高分解能電子分析装置 ( V G S c i e n t a R 4 0 0 0 - 1 0 k V ) を用いた。この時の全エネルギー分解能は  $240\text{ meV}$  とした。

なお、Pt 4 f と Ce 3 d の内殻準位ピークの結合エネルギーは、上述の「プロトンビーム照射によって作製された白金担持セリアナノワイヤの表面化学組成評価とその結果」の手順と同様、C 1 s の内殻準位の結合エネルギーを  $284.5\text{ eV}$  として使用して補正し、ピークの分離は、ソフトウェア U N I F I T 2 0 0 9 ( ドイツ L e i p z i g 大学製 ) を用いて行った。 10

測定結果を図 6 に示す。

#### 【 0 0 3 3 】

図 6 には、電子線を  $1\text{ kGy}$  の吸収線量で照射することによって作製した試料表面の H X P S 測定による白金種のピーク ( 図 6 ( B 1 ) ) とセリアのピーク ( 図 6 ( B 2 ) ) はそれぞれ、同じ  $1\text{ kGy}$  の吸収線量でプロトンビームを照射することによって作製した試料表面の H X P S 測定による白金種のピーク ( 図 6 ( A 1 ) ) とセリアのピーク ( 図 6 ( A 2 ) ) に非常によく類似することが示されている。具体的には、Pt 4 f スペクトルに関して、両方とも  $\text{Pt}^{2+} - \text{O}^{2-}$  - 酸素欠陥 - セリウム欠陥構造によるピークに帰属される  $71.9\text{ eV}$  の結合エネルギーでピークが存在しており、また、Ce 3 d ピークに関して、両方とも非常によく類似している。よって、図 6 は、両方とも、同様な表面欠陥構造が形成されていて、 $1\text{ kGy}$  の吸収線量で電子線照射を行っても、同吸収線量のプロトンビーム照射によって得られる界面 ( 即ち、白金担持セリアナノワイヤ表面 ) と同様な界面が形成されていることを示す。 20

#### 【 0 0 3 4 】

[電子線照射によって作製された白金担持セリアナノワイヤ特性の比較結果]

電子線を  $20\text{ kGy}$  の吸収線量で照射することによって作製した  $0.5\text{ wt\%}$  白金担持セリアナノワイヤ / C の電極表面の O R R 活性を、プロトンビーム照射試料の測定と同じ条件下で測定し、その測定結果をもとに作製した K o t e c h k y - L e v i c h プロット ( 本願では、「K - L プロット」とも称する。 ) から得られる T a f e l 線から評価した。ここで、プロトンビーム照射試料測定と同じ条件下とは、上述の [プロトンビーム照射によって作製された白金担持セリアナノワイヤの O R R 特性評価とその結果] で用いられた回転電極法による測定条件と同じ条件下であるという意味であるが、K - L プロットは、電極の回転数を変えながら、一定電位で電流値の逆数 ( y 軸 ) を回転速度の平方根の逆数 ( x 軸 ) に対してプロットすることにより作製した。K - L プロットでは、直線関係のプロットが得られ、このプロットの傾きが電極表面での酸素還元反応に寄与した反応電子数に相当することになる。更に、電位を変えて各電位での K - L プロットを作製し、その傾きが、電位の違いによらず、 $n = 4$  となる領域 ( 即ち、燃料電池反応における理想的な酸素還元反応である 4 電子酸素還元反応を示す領域 ) にある K - L プロットを用いて、T a f e l 線を作製した。このようにして T a f e l 線を作製することで、電位の変化によらず、電荷移動過程のみが酸素還元反応機構の支配的因子になる領域 ( つまり、T a f e l 領域 ) を見定めた T a f e l 線が得られ、正確に酸素還元反応の速度を比較することができる。具体的には、各電位の K - L プロット毎に y 軸との交点 ( 切片 ) の逆数を x 軸、そして電位を y 軸としてプロットしていきることにより、T a f e l 線を作製した。この結果が図 7 である。そのため、x 軸は活性化支配電流密度の値 (  $I_k / \text{mA cm}^{-2}$  ) を示し、y 軸は電位を示す。なお、x 軸の表記は絶対値である。この図には、電子線を  $20\text{ kGy}$  の吸収線量で照射することによって作製した  $0.5\text{ wt\%}$  白金担持セリアナノワイヤ / C の電極表面に関する T a f e l 線以外に、プロトンビームを  $20\text{ kGy}$  の吸収線量で照射することによって作製した  $0.5\text{ wt\%}$  白金担持セリアナノワイヤ / C の電極に関する T a f e l 線、並びに、比較例として市販の  $20\text{ wt\% Pt / C}$  電極 ( J o h n s 40 50

on Matthey Co., HiSPEC 8000) に関する Tafel 線の結果も示されている。これらは全て、同じ条件下での測定結果である。

#### 【0035】

図7には、電子線を20kGyの吸収線量で照射することによって作製した0.5wt%白金担持セリアナノワイヤ/CのTafel線は、市販の20wt%Pt/Cに比べ、活性化支配電流密度を示すx軸との交点が高電流密度側に約1桁の違いを生じる程大きくシフトする(これは、市販の20wt%Pt/Cに比べて酸素還元活性が高いことを意味する。)ことが示されている。また、この図には、活性化支配電流密度が $1\text{mAcm}^{-2}$ 以下の領域におけるこの電子線照射試料のTafel線の傾きが、プロトン照射試料の場合と同様、市販の20wt%Pt/C電極よりも急な傾きを示すとともに、活性化支配電流密度が $0.01\text{mAcm}^{-2}$ 以下の領域におけるy軸とTafel線との交点が、市販の20wt%Pt/C電極よりも高電位側にシフトすることが示されている。この交点の大小(即ち、電位の高低)は、酸素還元反応における交換電流密度(これは、反応速度定数に相当する。)の大小に対応する。よって、図7は、電子線を20kGyの吸収線量で照射することによって作製した0.5wt%白金担持セリアナノワイヤ/Cの電極が、プロトン照射試料の場合と同様、0.5wt%という微量な白金担持量でも、市販の20wt%Pt/Cよりも白金表面の活性が著しく向上することを示している。

#### 【0036】

また、図7には、電子線を20kGyの吸収線量で照射することによって作製した0.5wt%白金担持セリアナノワイヤ/CのTafel線の傾きやx軸との交点が、プロトンビームを20kGyの吸収線量で照射することによって作製した0.5wt%白金担持セリアナノワイヤ/CのTafel線の傾きやx軸との交点に近似することが示されている。

#### 【0037】

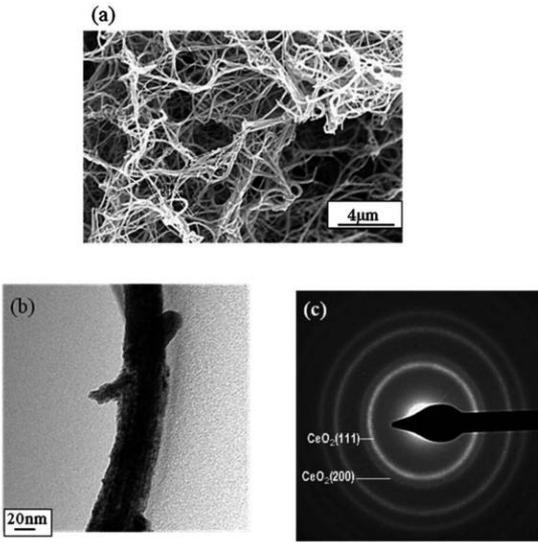
電子線を用いて微量白金担持セリアナノワイヤを作製する場合、その吸収線量は本発明の目的を達成できる限り、特に制限はなく、1kGyの吸収線量で電子線照射を行っても、同吸収線量のプロトンビーム照射によって得られる界面(即ち、白金担持セリアナノワイヤ表面)と同様な界面を得ることができるが、電極活性の観点から20kGy以上の吸収線量が好ましい。この場合、水溶液の沸騰による溶存白金塩化物の析出等の問題に鑑みて、50kGy未滿を1回の吸収線量とすることが好ましい。よって、電子線を用いて微量白金担持セリアナノワイヤを作製する場合、その吸収線量は、20kGyから40kGyの範囲或いはその程度を1回の吸収線量とすることが更に好ましい。そのため、量産性に優れた電子線照射によって微量白金担持セリアナノワイヤを作製する場合、量産性を高めるという観点から、上記1回の吸収線量で照射を止め、攪拌を行いながら十分な冷却を行い、その間に別のバッチ試料に同じ電子線照射を行うプロセスを繰り返すシステムとするのが好ましい。また、1回照射を行い、その後攪拌を行いながら十分な冷却を行う工程を1インターバルとすると、そのインターバルの回数は、所望する量産性の効果が得られる回数であればよい。インターバルの回数を5回とすると、例えば、1回の吸収線量が20kGyの場合には、総吸収線量は100kGyであり、1回の吸収線量が40kGyの場合には、総吸収線量は200kGyとなる。なお、白金担持セリアナノワイヤを構成するセリアナノワイヤとそこに担持されている白金との間の界面(白金担持セリアナノワイヤ表面)が受ける総吸収線量としては、本発明の目的を達成することができる限り特に制限はないが、エネルギー照射量とそれによる界面の活性化に与える効果を踏まえると、総吸収線量が200kGy程度となるように照射するのが好ましい。

#### 【産業上の利用可能性】

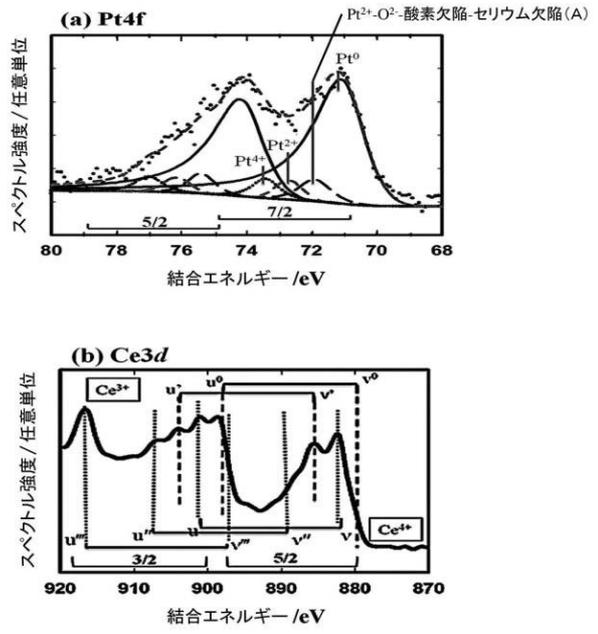
#### 【0038】

以上説明したように、本発明によれば、微量な白金量でも高いORR活性を発揮できるので、白金量の低減と高いORR活性が望まれている多種多様な分野への利用が期待できる。本発明によれば、微量な白金量でも高いORR活性を発揮できる電極が提供できるため、特に、燃料電池分野での利用が大いに期待される。

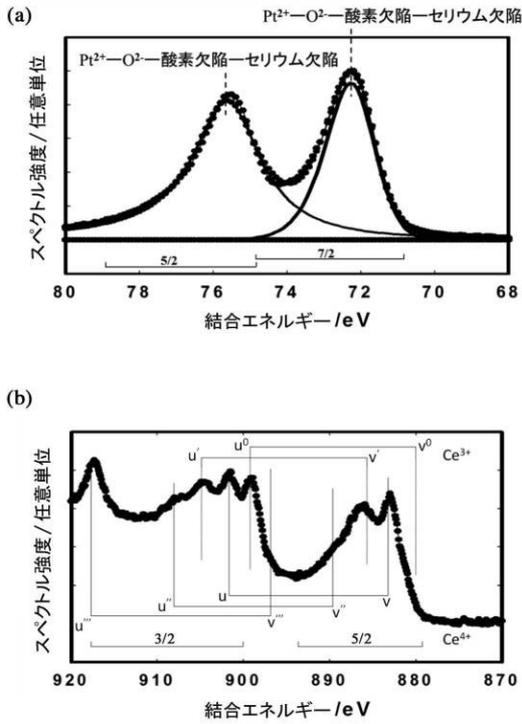
【 図 1 】



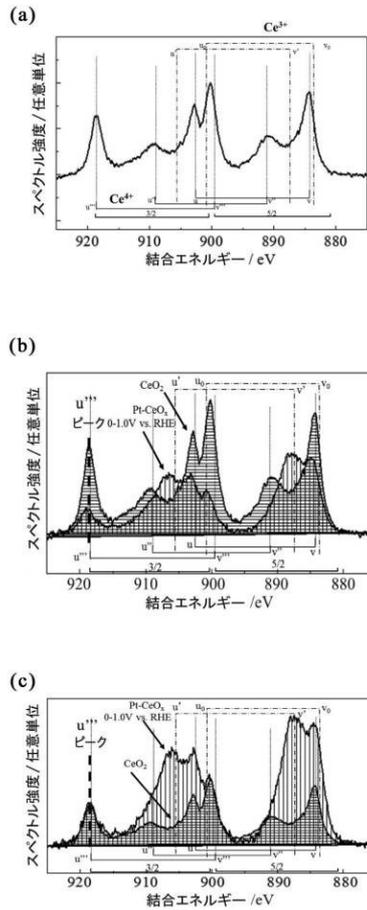
【 図 2 】



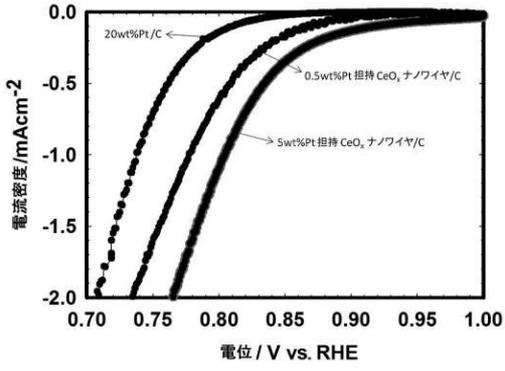
【 図 3 】



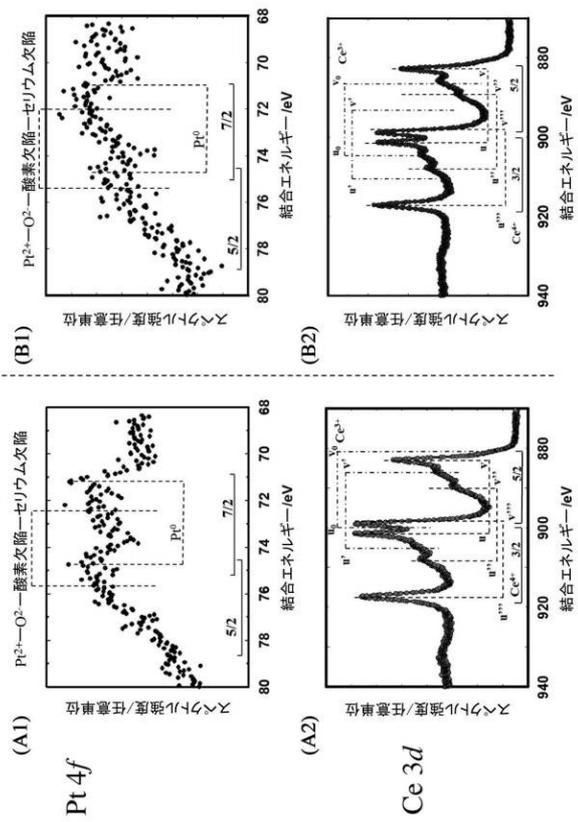
【 図 4 】



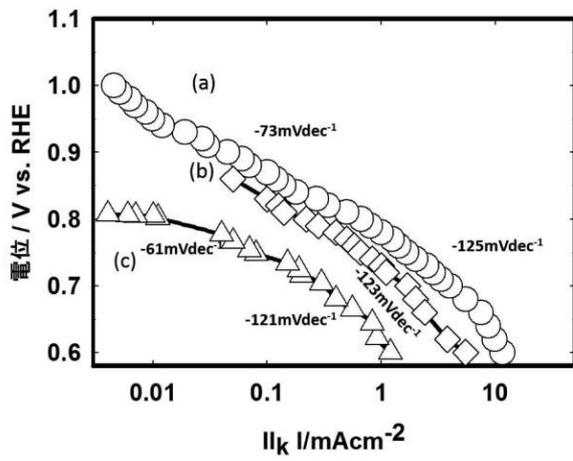
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 8/10 1 0 1

(72)発明者 シャウハン シプラ

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 鈴木 彰

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 小林 知洋

埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人理化学研究所内

(72)発明者 山本 春也

群馬県高崎市綿貫町1233番地 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究  
所内

(72)発明者 箱田 照幸

群馬県高崎市綿貫町1233番地 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究  
所内

(72)発明者 八巻 徹也

群馬県高崎市綿貫町1233番地 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究  
所内

審査官 渡部 朋也

(56)参考文献 特開2013-114915(JP,A)

特開2011-141994(JP,A)

特開2011-090916(JP,A)

特開2011-058064(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 8 6

B 0 1 J 2 3 / 6 3

H 0 1 M 4 / 8 8

H 0 1 M 4 / 9 2

H 0 1 M 8 / 1 0