

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-536548

(P2010-536548A)

(43) 公表日 平成22年12月2日(2010.12.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 J 23/89 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/89 M	4 G 1 6 9
<b>H O 1 M 4/90 (2006.01)</b>	H O 1 M 4/90 M	5 H O 1 8
<b>H O 1 M 8/10 (2006.01)</b>	H O 1 M 8/10	5 H O 2 6
<b>H O 1 M 4/88 (2006.01)</b>	H O 1 M 4/88 K	
<b>B O 1 J 37/03 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/03 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-521380 (P2010-521380)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成20年8月1日 (2008.8.1)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成22年4月23日 (2010.4.23)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/060120		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02009/027171		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年3月5日 (2009.3.5)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	07114978.5		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成19年8月24日 (2007.8.24)	(72) 発明者	コトレル, シュテファン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		アメリカ合衆国、ニュージャージー州、07921、ベッドミンスター、オータムリッジ、ロード 63
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 触媒、その製造方法、及びその使用方法

## (57) 【要約】

【課題】本発明は、メタノール燃料電池の酸素のカソード還元に対して好適であり、その燃料電池の酸性媒体中で十分に安定であり、且つメタノール混入に対して非常に非反応性である触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】上記目的は、少なくとも1種の金属が遷移第8族の金属である少なくとも2種の異なる金属の合金を含む触媒により達成される。その合金は、異なる合金化の程度を有する少なくとも2種の相中に存在する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 種の金属が遷移第 8 族の金属である少なくとも 2 種の異なる金属の合金を含む触媒であって、

前記合金が、異なる合金化の程度を有する少なくとも 2 種の相中に存在することを特徴とする触媒。

## 【請求項 2】

前記合金が、PtCo、PtNi、PtFe、PtRu、PtPd、PtCu、及びPdFe からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 3】

前記触媒が支持体を含み、該支持体に前記合金が施され又は前記合金が該支持体に不均一に混合されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の触媒。

## 【請求項 4】

前記支持体が、炭素の支持体であることを特徴とする請求項 3 に記載の触媒。

## 【請求項 5】

前記相が、異なる格子定数を有する立方晶であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の触媒。

## 【請求項 6】

前記合金が、0.388 nm 及び 0.369 nm の格子定数を有する前記相を伴う PtCo 合金であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の触媒。

## 【請求項 7】

少なくとも 1 種の金属が遷移第 8 族の金属である少なくとも 2 種の異なる金属の合金を含む触媒の製造方法であって、

(a) 前記遷移第 8 族の金属と少なくとも 1 種の他の金属とからなる合金を形成する工程、及び

(b) 前記合金を、該合金のタンマン温度より高く、且つ該合金の融点より低い温度で加熱処理する工程

を含む方法。

## 【請求項 8】

前記合金が、工程 (a) 中で、支持体の存在下において溶液から前記合金を形成する前記金属の塩の連続沈殿、及び前記合金の融点より低い温度での連続還元により形成されることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

保護ガスの存在下での乾燥処理が、前記沈殿後に実施されることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記保護ガスが、 $N_2$  であることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

第 1 の金属の塩が  $Pt(NO_3)_2$  であり、第 2 の金属の塩が  $Co(NO_3)_2$  であることを特徴とする請求項 7 ~ 10 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 12】

燃料電池の電極材料としての請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の触媒の使用方法。

## 【請求項 13】

前記燃料電池が、メタノール燃料電池であることを特徴とする請求項 12 に記載の使用方法。

## 【請求項 14】

前記触媒に使用される電極が、カソードであることを特徴とする請求項 12 又は 13 に記載の使用方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、少なくとも 1 種の金属が旧名称による元素の周期表の遷移第 8 族の金属である少なくとも 2 種の異なる金属を含む触媒に関する。更に、本発明はその触媒の製造方法及び使用方法に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

燃料電池は、化学エネルギーを電気エネルギーに転換するエネルギー変換装置である。燃料電池中では、電気分解の原理が逆である。操作温度が互いに異なる様々な種類の燃料電池が、一般的に現在知られている。しかしながら、その電池の構造は、全ての種類で基本的に同じである。一般的に、それらは反応が生じる場であるアノードとカソードの 2 つの電極層、及び 2 つの電極の間の膜の形状の電解質から作られる。この膜は 3 つの機能を有する。イオン接触を確立し、電子接触を予防し、そしてまた隔離された電極層に媒体が供給された状態を保たせるのである。一般的に、この電極層は酸化還元反応で反応するガス又は液体と共に供給される。例えば、アノードは水素又はメタノールと共に供給され、そしてカソードは酸素と共に供給される。これを達成するために、電極層は通常電子伝導性のガス拡散層により接触される。これらは、例えば、微細な溝 (channels) の系から作られる格子状表面構造を有する板である。全ての燃料電池において、全般的な反応はアノードにおける副工程とカソードにおける副工程に分割することができる。操作温度、使用される電解質、及び使用可能な燃料に関して、電池の様々な種類の間で異なる。

10

## 【 0 0 0 3 】

今日の技術水準によると、全ての燃料電池はガス透過性の、多孔性の、立体的な電極である。これらは、ガス拡散電極 (G D E s) という集合語 (collective term) で呼ばれ、ガス拡散手段及び電極層を含む。それぞれの反応ガスはその膜、すなわち、電解質へ接近するためにガス拡散層を通して運ばれる。通常、その膜に隣接して、酸化又は還元反応を触媒する触媒作用の反応性のあるものが電極層に存在する。全ての燃料電池中に存在する電解質は、燃料電池中でのイオンの形での電荷の輸送を保証する。それは、2 つの電極の間でガスの漏れない障壁を形成するという付加機能をもたらす。更に、その電解質は電解反応が生じる安定した 3 相の層の維持を保証し、促進する。高分子電解質燃料電池には有機イオン交換膜が使用され、産業的に認められる場合には、特にフッ素化陽イオン交換膜が電解質として使用される。通常、膜とそれぞれがその膜の片方の側に隣接する 2 つの電極層とから作られるユニットは、膜 - 電極アセンブリ (M E A) と呼ばれる。

20

30

## 【 0 0 0 4 】

少なくとも 1 種の金属が遷移第 8 族の金属である少なくとも 2 種の異なる金属の合金を含む触媒が、例えば、燃料電池の電極触媒として使用される。そのような触媒は、特にダイレクトメタノール型燃料電池 (D M F C s) のカソード触媒として好適である。酸素の還元のための高い電流密度は別として、D M F C s のカソード触媒は更なる要求を満たさなければならない。D M F C の操作の際、燃料電池が水溶解性の有機燃料を使用して操作されるときに生じるその膜を通したカソードへのメタノールの拡散の発生は問題となる。結果として、有機分子は酸素を用いて、カソード触媒の触媒作用の反応性のある部位で直接二酸化炭素と水を形成するために燃焼される。有機分子の燃焼により占められる反応性のある部位は、もはや実際の電気化学反応、すなわち、酸素の電気化学還元には入手できなくなる。そのため、カソード層の総活性は減少する。更に、酸素を用いた有機分子の直接酸化は、カソード層の電気化学ポテンシャルを減少させ、そして燃料電池から移送することができる総電圧が減少する。酸素の還元及び有機分子の酸化は同じ電気化学的に反応性を有する部位で起こるので、これは混合されたポテンシャルの形成を結果としてもたらす。そのポテンシャルは、酸素の還元のポテンシャルより低いポテンシャルである。こうして、その推進力 (E M F) は減少し、総電池電圧及びそれに従ってそのパワーは減少する。それゆえ、使用されるカソード触媒は、メタノールの酸化に関して、非常に不活性でなければならない。このことは、メタノールの酸化の間、カソード触媒が酸素の還元に対して高い選択性を持たねばならないことを意味する。

40

50

## 【0005】

加熱処理されたポルフィリン-遷移金属複合体が“J. Applied Electrochemistry”(1998年、673~682ページ)に開示され、又は、例えばReRuS又はMoRuSの遷移金属硫化物が、例えば“J. Electrochem. Soc.”(145巻、10号、1998年、3463~3471ページ)に開示されている。それらは、例えば、酸素の還元のための高い電流密度を有し、そして良好なメタノール耐性を有する。しかしながら、これらの触媒はPtベース触媒の反応性を改善せず、そしてまた燃料電池の酸性媒体中で長期間に亘って満足する電流密度を保証するほど十分に安定ではない。

## 【0006】

10

遷移金属との合金とされたPt触媒が、良好なメタノール耐性を示し、且つ酸素の還元のための十分に高い電流密度を保証することが、US-A 2004/0161641に開示されている。従って、US-A 2004/0161641には、例えば、反応性を有するメタノール耐性カソード触媒は酸素に対する非常に高い結合エネルギーを持つべきであり、同時に水素に対して低い結合エネルギーを有するべきであることが、開示されている。水素に対する低い結合エネルギーがメタノールから一酸化炭素への電気酸化的な脱水素を減少させ、且つメタノール耐性を増大させる一方で、酸素に対する高い結合エネルギーは、酸素の還元のための高い電流密度を保証する。US-A 2004/0161641によると、これらの特徴は、Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, 及びCdの元素の合金によるものであると開示されている。しかしながら、メタノール耐性カソード触媒として適切な合金組成の具体例の記載がない。

20

## 【0007】

メタノール耐性触媒の使用の代替として、“Platinum Metals Rev.”(46巻、4号、2002年)には、例えば、より適切な膜の選択によるメタノールクロスオーバーの低減の可能性が示されている。この目的のために、例えば、厚いナフィオン(Nafion)膜を使用することができる。しかしながら、低いメタノールクロスオーバーは同時に最終的に燃料電池の電力減少を導く膜抵抗性の上昇を導く。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0008】

30

【特許文献1】US-A 2004/0161641

## 【非特許文献】

## 【0009】

【非特許文献1】“J. Applied Electrochemistry”(1998年、673~682ページ)

【非特許文献2】“J. Electrochem. Soc.”(145巻、10号、1998年、3463~3471ページ)

【非特許文献3】“Platinum Metals Rev.”(46巻、4号、2002年)

## 【発明の概要】

40

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

メタノール燃料電池の酸素のカソード還元に対して好適であり、その燃料電池の酸性媒体中で十分に安定であり、且つメタノール混入に対して非常に非反応性である触媒を提供することが本発明の目的であった。本発明の更なる目的は、その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】

## 【0011】

その目的は、少なくとも1種の金属が遷移第8族の金属である少なくとも2種の異なる金属の合金を含む触媒により達成される。その合金は、異なる合金化(alloying)の程度

50

を有する少なくとも２種の相中に存在する。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

合金は均一質であり、ベース元素と呼ばれる一つの元素及び合金化元素と呼ばれる他の元素を伴う少なくとも２種の異なる金属で構成された固溶体である。ベース元素は、合金中に最大の割合で存在する元素である。同じベース元素と同じ合金化元素を含む合金の場合、異なる組成から異なる相が生じる。こうして、ベース元素中の合金化元素の割合は、それぞれの相中で異なる。それは、時々、ベース元素の割合が、ある特定の相中の少なくとも１種の合金化元素の割合よりも少ない場合でさえ、可能である。

【００１３】

好ましい実施形態では、その触媒は、その２種の金属の少なくとも１種が、旧名称による元素の周期表の遷移第８族の金属である少なくとも２種の金属の合金を含む。

【００１４】

遷移第８族の金属は、好ましくはその合金のベース元素を形成する。遷移第８族の好適な金属は、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び白金である。その合金のベース金属は、特に好ましくは白金又はパラジウムである。

【００１５】

２種の異なる金属からなる合金の場合には、両方の金属が元素の周期表の遷移第８族の元素であることが好ましい。触媒中に存在する合金は、特に好ましくはPtCo、PtNi、PtFe、PtRu、PtPd、PdFeからなる群から選択される。

【００１６】

本発明によれば、その合金は異なる合金化の程度を有する少なくとも２種の相で構成される。それぞれの場合において個々の相は、不規則な配置で並列して存在する金属微結晶を形成する。その結果が、その合金の個々の相の金属微結晶により構成される不均質な微細構造である。

【００１７】

本発明によるその構造を有し、且つ異なる合金化の程度を有する少なくとも２種の相から構成される少なくとも２種の異なる金属の合金を含む触媒は、ダイレクトメタノール型燃料電池に要求されるほど酸に対して安定であり、且つ酸素の還元に対し高い電流密度を示す。加えて、本発明によるその構造を有する触媒は、また、メタノール混入に対して非常に耐性がある。

【００１８】

十分に良好な触媒活性を達成するために、触媒は大きな特定の表面積を有することが必要である。これは、好ましくは、さらに、合金が施された支持体又は合金と不均一に混合された支持体を含む触媒により達成される。大きな表面積を達成するために、支持体は多孔性であることが好ましい。

【００１９】

触媒が支持体と不均一に混合されると、個々の触媒粒子は支持体材料中に分配される。触媒が支持体に施される時、触媒材料の個々の粒子は通常支持体の表面に存在する。通常、その触媒は支持物表面上に連続層として存在しない。

【００２０】

好適な支持体は、例えば、セラミック又は炭素である。特に好ましい支持体材料は炭素である。支持物材料としての炭素の利点は、その材料が電気伝導性であるということである。その触媒が燃料電池中で電極触媒として、例えば、燃料電池のカソードとして使用される時、燃料電池の機能を保証するためにその触媒が電気伝導性であることは必要である。

【００２１】

さらなる好適な支持体材料は、例えば、酸化スズ、好ましくは半導体の酸化スズ、酸化アルミニウム（-aluminum oxide）であり、それらは炭素、酸化チタン、酸化ジルコニ

10

20

30

40

50

ウム、二酸化ケイ素で覆われても良く、好ましくは直径50～200nmである一次粒子成分が含まれる微細に分割された形状で存在する後者と共に存在する。

【0022】

また、他の好適な支持体材料は、銅合金 (bronzes) として、すなわち、準化学量論的な酸化物として存在することができる酸化タングステン及び酸化モリブデンである。元素の周期表の遷移第4族～7族の金属の炭化物及び窒化物、好ましくはタングステン及びモリブデンの炭化物及び窒化物が、また好適である。

【0023】

炭素が支持体のための材料として使用される時は、炭素は好ましくはカーボンブラック又は黒鉛の形状で存在する。また、代替手段として、炭素は活性炭又はナノ構造炭素として存在することができる。ナノ構造炭素の典型は、例えば、カーボンナノチューブである。

10

【0024】

燃料電池の電極、特に燃料電池のカソードを製造するために、触媒層がその膜又はガス拡散層のどちらかに施される。その触媒層は、当業者に公知の技術により施される。好適な技術は、例えば、印刷、スプレー、ドクターブレードコーティング、ローリング、刷毛塗り、塗装である。更に、その触媒層は、物理気相成長法 (PVD)、化学気相成長法 (CVD)、又はスパッタリングにより施すことができる。また、最初に触媒層が“放出する”フィルム上に調整され、続いてその膜上に剥離させて載置される転写 (decals) 工程を使用することができる。その施しは、ポリマー電解質膜への触媒層の直接適用と類似の方法を使用して実施され、好適な支持体に少なくとも1種のイオノマー及び少なくとも1種の溶媒で適用することが適当な場合は、通常少なくとも1種の触媒活性種を含む均質化されたインクが適切である。好適な溶媒は、水、一価アルコール及び多価アルコール、窒素含有極性溶媒、グリコール及びまたグリコールエーテルアルコール、及びグリコールエーテルである。特に好適な溶媒は、例えば、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリコール、グリセロール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、及びそれらの混合物である。

20

【0025】

好ましい実施形態では、その合金を形成するその相は、異なる格子定数を有する立方晶系の相である。その格子定数は、立方晶系の相を形成する立方格子の角におけるその原子の平均間隔である。異なる金属原子は異なる直径を有することができるので、格子定数は合金の異なる組成により異なるものとなる。また、こうして、異なる相を特徴づけることができる。

30

【0026】

個々の相の微結晶の大きさは、1～10nmの範囲であり、特に好ましくは、2～5nmの範囲である。

【0027】

特に好ましい実施形態では、触媒中に存在する合金は、PtCo合金である。PtCo合金のその相は、好ましくは0.388nm及び0.369nmの格子定数を有する。0.388nmの格子定数では、その合金中のCoの割合は、約11原子% (atom percent) である。0.369nmの格子定数を有するその合金のCoの割合は、約41±5原子%である。

40

【0028】

更なる目的は、少なくとも1種の金属が遷移第8族の金属である少なくとも2種の異なる金属の合金を含む触媒の製造方法により達成される。

【0029】

その製造方法は以下の工程：

(a) 遷移第8族の金属上に更なる少なくとも1種の金属を堆積させる工程、

(b) 合金のタンマン温度より高く融点より低い温度で加熱処理することによりその合金を形成する工程

50

を含む。

【0030】

タンマン温度より高く融点より低い温度での合金の加熱処理の結果として、その合金の金属格子内の個々の原子が再配向を受けることができる十分な流動性を有することになる。こうして、個々の原子がそれらの格子部位から離れ、他の原子と位置を変えることができるのである。

【0031】

タンマン温度は、その格子の範囲内の原子が再配向を受けることができる十分な流動性を持つ温度である。タンマン温度は、通常合金の融点の約30～50%である。

【0032】

タンマン温度より高く融点より低い温度での加熱処理の結果として、固体の金属中の個々の原子は、新しい金属相を形成するために再配向を受けることができる。

【0033】

また、その合金の加熱処理の温度が、本発明の方法により形成される異なる合金化の程度を有する少なくとも2相の安定性限界より低くなるように選択されることが好ましい。2つの異なる相が形成されるようになるためには、その合金の形成の間に、合金化元素の割合が合金化元素の小さい割合を有する相中の合金化元素の割合より大きく、しかしその合金化元素の大きな割合を有する相中の合金化元素の割合より小さくなる必要がある。お互いに対するその相の割合は、同様に、形成されるその合金中での合金化元素の割合を介して設定することができる。

【0034】

その合金の形成は、当業者に公知のいずれの方法により実施されてよい。この目的のために、まず、少なくとも1種の更なる金属が遷移第8族の金属上に堆積される。少なくとも1種の更なる金属の堆積は、例えば、溶液中で実施することができる。例えば、この目的のために、金属化合物を溶媒中に溶解することができる。その金属は、共有結合、イオン結合、又は錯体を形成することができる。その金属は、例えば、還元的に、又はアルカリ性溶媒中で対応する水酸化物の析出により堆積させることができる。更なる、少なくとも1種の更なる金属の堆積の可能性は、その金属を含む溶液への含浸（初期湿潤（incipient wetness））、化学気相成長法（CVD）又は物理気相成長法（PVD）、及びまた金属を堆積させることができる当業者に公知の更なる全ての方法である。

【0035】

支持体が供給される時は、まず、支持体上にベース元素、すなわち、支持体上に堆積される遷移第8族の金属が堆積することが好ましい。同様に、これは、好ましくは、少なくとも1種のさらなる金属のために、上述のように実施される。最初にそのベース元素の塩の沈殿し、続いて合金化元素の塩が沈殿することが好ましい。沈殿後に、その合金を形成するための乾燥及び加熱処理が行われる。加熱処理を、工程（b）中の加熱処理と組み合わせることもできる。

【0036】

好ましい実施の形態では、工程（a）での遷移第8族の金属へのさらなる金属の堆積は、支持体の存在下での溶液からの対応する金属塩の沈殿により実施される。工程（b）での融点より低い温度での加熱処理は、その合金を形成する。

【0037】

その溶液の溶媒を除去するために、その触媒は好ましくは沈殿後にその溶液からろ過され、洗浄される。一般的に、保護ガスの存在下又は減圧下での乾燥により、さらに溶媒中の残存水分量が5質量%より低く減少する。粉末の触媒前駆体が形成される。

【0038】

沈殿が実施される溶媒としては、いずれの適切な溶媒も使用することができる。保証するために必要なことは、合金を形成する金属の塩がその溶媒中に溶解することのみである。水は、溶媒として好ましい。アルコール、特にエタノールは、例えば白金の還元をもたらす。コバルトが使用される場合、同様に、その沈殿は水溶液中で実施されるが、白金と

10

20

30

40

50

は異なり、好ましくは還元的ではなくアルカリを用いて実施される。

【0039】

その存在下において乾燥が実施される保護ガスは、好ましくは窒素又はアルゴンである。減圧下での乾燥もまた可能である。還元環境下での乾燥が要求される時は、乾燥は通常水素雰囲気下で実施される。この場合、水素は純粋な形で又は窒素又はアルゴンとの混合物としてのどちらかで存在させることができる。

【0040】

求める合金を形成するために沈殿されたその金属塩を還元するために、加熱処理工程は好ましくは水素の存在下で実施される。また、しかしながら、加熱処理工程は窒素の存在下で実施することもできる。

【0041】

白金とコバルトの合金を製造するために、好ましくは、第1の金属塩として  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  が、第2の金属塩として  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  が用いられる。白金とコバルトの合金を含む触媒を製造するために、好ましくは第1の工程で、水中に炭素の支持体として黒鉛が導入される。 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  水溶液及びエタノールが黒鉛懸濁液と組み合わせられる。それから、結果として生じる反応混合物が攪拌され、その後加熱される。これが、炭素上に白金の沈殿をもたらす。その炭素上に沈殿した白金はろ過され、その後硝酸がなくなるまで水で洗浄される。最後に、窒素雰囲気下で乾燥される。

【0042】

結果として生じた白金が沈殿した炭素が、その後水中に導入される。水中に溶解された  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の混合物がこの懸濁液中に添加される。pHは炭酸ナトリウム溶液の添加により一定に維持される。白金をまとった炭素上にコバルトが沈殿する。その固体はろ過され、次に窒素雰囲気下で乾燥される。その炭素支持体上に合金を製造するために、その固体は次に昇温処理される。その温度は、好ましくはその合金のタンマン温度より高い。加熱処理は、好ましくは窒素及び水素の存在下で実施される。加熱処理後に、好ましくは大気圧下、窒素存在下に、室温でバシベート処理が行われる。

【0043】

酸に不安定な過剰量のコバルトを除去するために、加熱処理された触媒は好ましくは硫酸で懸濁され、窒素雰囲気下で攪拌される。好ましくは0～1M、より好ましくは0.4～0.6Mの硫酸が懸濁のために使用される。その温度は60～100、好ましくは85～95である。最後に、その触媒はその溶液から吸引ろ過され、減圧下で乾燥される。

【0044】

本発明により製造された触媒は、例えば、燃料電池の電極材料としての使用に好適である。ここでの適切な用途は、メタノール又は水素の電解酸化、及び/又は酸素の電解還元である。また、本発明の触媒は食塩電気分解及び水の電気分解のような他の電気化学的な方法のために用いることができる。また、本発明の触媒は、例えば、自動車排ガス触媒で、例えば、三元触媒又はディーゼル酸化触媒として、又は化学産業での触媒水素化又は脱水素化のために、使用することができる。そのような反応は、不飽和脂肪族、芳香族、及び複素環化合物の水素化、カルボニル基、ニトリル基、ニトロ基の水素化、及びカルボン酸及びそれらのエステルの水素化、アミノ化的水素化、鉱油及び一酸化炭素の水素化を含む。脱水素化の例としては、パラフィン、ナフテン、アルキル芳香族、及びアルコールの脱水素化が挙げられる。水素化又は脱水素化は、ガス相か液相かどちらかで実施することができる。

【0045】

特に好ましい実施形態では、本発明の触媒はダイレクトメタノール型燃料電池中で電極のために使用される。使用される触媒の電極は、特に、ダイレクトメタノール型燃料電池のカソードである。ダイレクトメタノール型燃料電池のカソードとして使用される時、本発明の触媒は、酸素の還元のための高電流密度を示す。加えて、本発明の触媒は、メタノールの混入に対して耐性がある。これは、本発明の触媒が基本的にメタノールの酸化に関

10

20

30

40

50



して不活性であることを意味する。こうして、その合金が単相でのみ存在する触媒に関して酸素の還元のための電流密度が時々メタノールの存在下で50%より大きく減少する一方で、酸素の還元のための電流密度の低下は、0.1Mのメタノールの存在下で5%より小さくなることがわかった。

#### 【実施例】

#### 【0046】

#### 触媒の製造の実施例

##### a) 炭素上への白金の沈殿 (Pt/C)

グレードEC300Jの黒鉛75gを3.5lの水中に導入し、その混合物をUltraTurrax T25を用いて11000rpmで2分間均質化した。その後、二重の攪拌子を備えるIKA攪拌機を用いて13分間攪拌した。その後、130gのPt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を1.5lの水に溶解し、そして5lのエタノールと混合した。この溶液を黒鉛懸濁液と組み合わせて反応混合物を製造した。その後、その反応混合物を室温で30分間攪拌し、それから5時間還流させた。形成されたPt/Cをろ過し、硝酸が無くなるまで16時間242lの水で洗浄した。最後に、回転管形炉 (rotary tube furnace) で処理量50l/hの窒素を用いた窒素雰囲気下において100℃で54時間乾燥した。

10

#### 【0047】

##### b) 炭素上への白金とコバルトの混合物の製造 (PtCo/C)

上記のように製造した16gのPt/Cの材料を1.5lの水中に導入し、30分間攪拌した。その後、20gのCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oを50mlの水中に添加した。この混合物のpHは5%強度の炭酸ナトリウム溶液の添加により5.6に維持した。Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の添加後に、その混合物を60℃で、空気を導入しながら1時間攪拌した。その結果、pHは4.3に低下した。1時間後に、5%強度の炭酸ナトリウム溶液を用いてpHを7.5に設定した。次に、PtCo/Cをろ過し、12lの水で洗浄して硝酸を除去した。それから、回転管形炉中で50l/hの窒素フローを用いた窒素雰囲気下において100℃で16時間乾燥した。

20

#### 【0048】

この材料は、以下ES271と記載する。

#### 【0049】

#### 加熱処理

4gのPtCo/Cの材料ES271を3時間に亘って回転管形炉中で600℃に達温させ、この温度を3時間維持した。この加熱処理の間、そのサンプルに5l/hの窒素と10l/hの水素を、窒素と水素の添加が同時に行われるようにしてどっと流した。加熱処理後に、そのサンプルに、15l/hのN<sub>2</sub>と3l/hの空気をを用いて室温でパシベート処理を行った。この目的のために、最初に回転管形炉をその炉中から完全に水素を除去するために純粋な窒素で充満させた。そして次に、その窒素中に空気を添加した。

30

#### 【0050】

酸に不安定な過剰量のCoを除去するために、加熱処理した触媒をその後0.5MのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で懸濁し、窒素の存在下で90℃で1時間攪拌した。その後、その触媒を吸引ろ過し、減圧下で乾燥した。

40

#### 【0051】

このようにして製造した触媒にX線回折を行った。その回折パターンは、40.3°と41.7°、46.3°と48.5°、68.2°と71.4°、及び82.3°と86.6°に二重の線を示した。その2相の微結晶の大きさ及び格子定数は以下の結果の回折パターンから決定することができる。

相1：微結晶の大きさ：3.0nm；格子定数：0.388nm

相2：微結晶の大きさ：8.4nm；格子定数：0.369nm

#### 【0052】

この材料は、以下ES294と記載する。

#### 【0053】

50

## 1. 触媒の製造の比較例

本発明による触媒の上述の製造の変形として、PtCo/C材料のES271を600ではなく、他の点は同じ状態で400で加熱処理した。この場合、二重の相を生じなかった。単相のその微結晶の大きさは2.9nmで形成され、その格子定数は0.389nmであった。

### 【0054】

この触媒も、加熱処理後に0.5MのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で懸濁し、窒素雰囲気下で90で1時間攪拌した。最後に、その触媒を吸引ろ過し、乾燥した。このように製造したその材料を以下ES275と記載する。

### 【0055】

本発明による触媒ES294とは異なり、ES275の回折パターンは、1つの線のみを示し、2重の線は生じなかった。400で加熱処理した材料は単相のみから構成されることが結論づけられた。

### 【0056】

## 2. 触媒の製造の比較例

触媒の製造の実施例で記載された本発明に従って製造されたその触媒ES294の一部を、繰り返し硫酸で懸濁し、そして90で1時間攪拌した。それぞれの酸処理後に、その触媒を吸引ろ過し、乾燥し、PtCo金属の相組成をX線回折により試験した。3回の酸処理後、その金属はもはやX線回折パターンに特徴的な2重の線を示さなかった。このように、その金属は触媒の製造の実施例中で相1と呼ばれる相のみしか有さなかった。相2は繰り返された酸処理によりその金属から完全にこし取られた。

### 【0057】

相2をこし取られたこの金属は以下ES297と記載する。

### 【0058】

その材料ES297には、2重の線ではなく1つの線のみが生じたことが、X線回折パターンにより示された。

### 【0059】

## メタノール耐性

触媒の製造の実施例及び2つの比較例により製造された触媒ES275、ES294、ES297をそれぞれ加工してインクを製造した。この目的のために、6mgの触媒、1gの5%強度のナフィオン溶液、及び7.07gのイソプロパノールをそれぞれの場合に混合した。このインク200μlの20μl部を、環状円盤型電極上にカロメル参照電極を備える3-電極配置(3-electrode arrangement)の100mm<sup>2</sup>の断面積を有する測定ヘッドに施し、ヘアドライヤーを用いて乾燥した。メタノール耐性試験は1MのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中で70で実施した。測定の開始前に、電解液を1時間酸素で飽和させた。触媒相を規定された初期状態にするために、実際の測定の前に、カロメル電極に対して増加率50mV/secで、回転速度600rpmで、-150mVから850mVまで、そして-150mVまで戻る2つのサイクリックボルタンメトリースキャンを実施した。実際の測定のために、カロメル電極に対する作用電極の電極電位は500mVで一定に維持し、カソードの電流を時間の関数として記録した。平均電流密度は、試験される触媒に関する酸素の還元のための電流密度の測定に提供される試験の開始後の1700と1710秒の間に貴金属含量に標準化された。

### 【0060】

メタノールの影響を試験するために、最初に、試験は純粋な硫酸電解液中で実施され、その後3mMのメタノールを含むメタノール含有電解液中で実施された。

### 【0061】

製造された3つの触媒に関する酸素の還元のために測定された電流密度は、表1に示されている。

### 【0062】

10

20

30

40

## 【表 1】

表 1：3つの触媒に関する酸素の還元のための電流密度

触媒	MeOHが無い状態での O <sub>2</sub> 還元 電流、mA/白金 1mg あたり (500 mV v NCE)	0.1 M の MeOH 存在下での O <sub>2</sub> 還元 電流、mA/白金 1mg あたり (500 mV v NCE)
ES275 PtCo/C	-17.81	-10.69
ES294 PtCo/C	-43.30	-42.00
ES297 PtCo/C	-29.26	-11.12

10

## 【0063】

その試験から、本発明により製造された触媒に関する酸素の還元のための電流密度は、加熱処理をされなかった触媒の場合と比較して2倍より大きく、また、第2相がこし取られた触媒の場合と比較して30%より大きい。更に、メタノールを含まない溶液中での、及び0.1Mのメタノールを含む溶液中での測定されたO<sub>2</sub>還元電流は、加熱処理をされなかった触媒の場合には約40%の電流密度の減少が観察され、1相がこし取られた触媒の場合は約62%の減少が観察された一方で、本発明による触媒の場合はほとんど変わらない。

20

## 【手続補正書】

【提出日】平成21年6月15日(2009.6.15)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

PtCo、PtNi、PtFe、PtRu、PtPd、PtCu、及びPdFeからなる群から選択される合金を含む触媒であって、

前記合金は、異なる合金化の程度を有する少なくとも2種の相中に存在し、

個々の相は、それぞれ不規則な配置で並列して存在する金属微結晶を形成し、これにより前記合金の個々の相の金属微結晶からなる不均質な微細構造が生じ、且つ

個々の相中の前記金属微結晶の大きさは、1～10nmの範囲であること

を特徴とする触媒。

【請求項2】

前記触媒が支持体を含み、該支持体に前記合金が施され又は前記合金が該支持体に不均一に混合されることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

前記支持体が、炭素の支持体であることを特徴とする請求項2に記載の触媒。

【請求項4】

前記相が、異なる格子定数を有する立方晶であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の触媒。

【請求項5】

前記合金が、0.388nm及び0.369nmの格子定数を有する前記相を伴うPtCo合金であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の触媒。

【請求項6】

PtCo、PtNi、PtFe、PtRu、PtPd、PtCu、及びPdFeからな

る群から選択される合金を含む触媒の製造方法であって、

( a ) 支持体の存在下において溶液から前記合金を形成する複数の金属の塩の連続沈殿により合金化される前記金属から合金を形成する工程、及び

( b ) 窒素及び水素の存在下において前記合金を、該合金のタンマン温度より高く、且つ該合金の融点より低い温度で加熱処理する工程  
を含む方法。

【請求項 7】

保護ガスの存在下での乾燥処理が、前記沈殿後に実施されることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記保護ガスが、 $N_2$ であることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

第 1 の金属の塩が  $Pt(NO_3)_2$  であり、第 2 の金属の塩が  $Co(NO_3)_2$  であることを特徴とする請求項 6 ~ 8 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

燃料電池の電極材料としての請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の触媒の使用方法。

【請求項 11】

前記燃料電池が、メタノール燃料電池であることを特徴とする請求項 10 に記載の使用方法。

【請求項 12】

前記触媒に使用される電極が、カソードであることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の使用方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/060120

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>				
INV.	B01J23/40	B01J23/89	B01J35/00	B01J37/02
	B01J37/08	B01J37/18	C22F1/14	H01M4/38
	H01M4/92			H01M8/10
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)				
B01J C22F H01M				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)				
EPO-Internal, WPI Data				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
X	WANG ET AL: "Quantitative prediction of surface segregation in bimetallic Pt-M alloy nanoparticles (M=Ni,Re,Mo)" PROGRESS IN SURFACE SCIENCE, OXFORD, GB, vol. 79, no. 1, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 28-45, XP005161770 ISSN: 0079-6816 abstract page 30, last paragraph - page 31, paragraph 2 Seiten 33-34, Brückenabsatz Seiten 41-41 "4.2. Different surface segregation phenomena in equilibrium Pt-M" Seite 43: "5. Conclusions"			1-14
Y	----- -/-			2,6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 document 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			Date of mailing of the international search report	
12 November 2008			04/12/2008	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040; Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer  Gosselin, Daniel	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/060120

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ARENZ M ET AL: "Carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H <sub>2</sub> , CO, and H <sub>2</sub> /CO mixtures" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 232, no. 2, 10 June 2005 (2005-06-10), pages 402-410, XP004905902 ISSN: 0021-9517 abstract Seite 402: "1. Introduction." Seite 403: "2.1. High surface area catalyst preparation" Seite 404: "3.1. High surface area catalyst characterization" Seite 409: "4. Conclusions" -----	1-14
X	DE 102 58 177 A1 (HONDA MOTOR CO LTD [JP]) 26 June 2003 (2003-06-26) paragraphs [0008] - [0012], [0022] - [0024], [0037], [0038] claims -----	1-14
X	US 5 922 487 A (WATANABE MASAHIRO [JP] ET AL) 13 July 1999 (1999-07-13) example 6; table I -----	1-14
Y	PHILIP N. ROSS ET AL: "IV.C.1 New electrocatalyst for fuel cells" 2004 ANNUAL PROGRESS REPORT, [Online] November 2004 (2004-11), pages 373-378, XP002503683 Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress04/ivc1_ross.pdf">http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress04/ivc1_ross.pdf</a> [retrieved on 2008-11-12] (vakuumgesinterte Pt3Co-Legierung) the whole document -----	2,6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/060120

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 10258177	A1	26-06-2003	JP 3634304 B2	30-03-2005
			JP 2003178764 A	27-06-2003
			US 2004219419 A1	04-11-2004
US 5922487	A	13-07-1999	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2008/060120

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>				
INV.	B01J23/40 B01J37/08 H01M4/92	B01J23/89 B01J37/18	B01J35/00 C22F1/14	B01J37/02 H01M4/38 B01J37/03 H01M8/10
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>				
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J C22F H01M				
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data				
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile			Betr. Anspruch Nr.
X	WANG ET AL: "Quantitative prediction of surface segregation in bimetallic Pt-M alloy nanoparticles (M=Ni,Re,Mo)" PROGRESS IN SURFACE SCIENCE, OXFORD, GB, Bd. 79, Nr. 1, 1. Januar 2005 (2005-01-01), Seiten 28-45, XP005161770 ISSN: 0079-6816 Zusammenfassung Seite 30, letzter Absatz - Seite 31, Absatz 2 Seiten 33-34, Brückenabsatz Seiten 41-41 "4.2. Different surface segregation phenomena in equilibrium Pt-M" Seite 43: "5. Conclusions"			1-14
Y	----- -/-			2,6
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie				
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>				
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
12. November 2008			04/12/2008	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter  Gosselin, Daniel	



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/060120

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ARENZ M ET AL: "Carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H <sub>2</sub> , CO, and H <sub>2</sub> /CO mixtures" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, Bd. 232, Nr. 2, 10. Juni 2005 (2005-06-10), Seiten 402-410, XP004905902 ISSN: 0021-9517 Zusammenfassung Seite 402: "1. Introduction." Seite 403: "2.1. High surface area catalyst preparation" Seite 404: "3.1. High surface area catalyst characterization" Seite 409: "4. Conclusions"	1-14
X	DE 102 58 177 A1 (HONDA MOTOR CO LTD [JP]) 26. Juni 2003 (2003-06-26) Absätze [0008] - [0012], [0022] - [0024], [0037], [0038] Ansprüche	1-14
X	US 5 922 487 A (WATANABE MASAHIRO [JP] ET AL) 13. Juli 1999 (1999-07-13) Beispiel 6; Tabelle I	1-14
Y	PHILIP N. ROSS ET AL: "IV.C.1 New electrocatalyst for fuel cells" 2004 ANNUAL PROGRESS REPORT, [Online] November 2004 (2004-11), Seiten 373-378, XP002503683 Gefunden im Internet: URL: <a href="http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress04/ivc1_ross.pdf">http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress04/ivc1_ross.pdf</a> [gefunden am 2008-11-12] (vakuumgesinterte Pt3Co-Legierung) das ganze Dokument	2,6

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2008/060120**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10258177	A1	26-06-2003	JP 3634304 B2	30-03-2005
			JP 2003178764 A	27-06-2003
			US 2004219419 A1	04-11-2004
US 5922487	A	13-07-1999	KEINE	

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**B 0 1 J 37/08 (2006.01) B 0 1 J 37/08**

(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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 コックス, ゲールハルト  
 ドイツ、6 7 0 9 8、パート、デュルクハイム、ビルケンタール、2 0

(72)発明者 シュヴァブ, エッケハルト  
 ドイツ、6 7 4 3 4、ノイシュタット、ベルヴァルトシュタインシュトラッセ、4

(72)発明者 パンチェンコ, アレクサンダー  
 ドイツ、6 7 0 6 3、ルートヴィヒスハーフェン、リュケルトシュトラッセ、1 8 / 2 0

Fターム(参考) 4G169 AA01 AA03 AA08 BA08A BA08B BB02A BB02B BB12C BC31A BC66A  
 BC67A BC67B BC67C BC68A BC70A BC72A BC75A BC75B BC75C CC32  
 EB18X EB18Y EC22X EC22Y EC25 EC27 FA01 FA02 FB08 FB57  
 FC02  
 5H018 AA07 AS03 BB01 BB05 BB12 BB16 EE03 EE10 HH03 HH08  
 5H026 AA08 BB01 BB08 BB10 EE08 EE11 HH03 HH08