

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】令和 3 年 5 月 13 日 (2021.5.13)

【公開番号】特開 2018-187618 (P2018-187618A)

【公開日】平成 30 年 11 月 29 日 (2018.11.29)

【年通号数】公開・登録公報 2018-046

【出願番号】特願 2018-68327 (P2018-68327)

【国際特許分類】

B 0 1 J 23/42 (2006.01)

B 0 1 J 35/02 (2006.01)

H 0 1 M 4/86 (2006.01)

H 0 1 M 8/10 (2016.01)

H 0 1 M 4/92 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 23/42 M

B 0 1 J 35/02 H

H 0 1 M 4/86 B

H 0 1 M 8/10 1 0 1

H 0 1 M 4/92

【手続補正書】

【提出日】令和 3 年 3 月 26 日 (2021.3.26)

【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】

金属触媒と、

前記金属触媒に接触しており、〔MTBD〕〔C₄F₉SO₃〕からなる補助アイオノマーと、

を含み、

前記〔MTBD〕〔C₄F₉SO₃〕は、1-メチル-2, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1H-ピリミド〔1, 2-a〕ピリミジン-9-イウム 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブタン-1-スルホネートを意味し、

前記〔MTBD〕〔C₄F₉SO₃〕の前記金属触媒に対する重量比が 1.25 : 1 以上 3.85 : 1 以下である、酸素還元反応触媒。

【請求項 2】

前記金属触媒が白金ナノ粒子を含む、請求項 1 に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項 3】

前記金属触媒が、炭素に担持された白金粒子、又は、炭素粒子と混合された白金粒子を含む、請求項 1 に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項 4】

前記〔MTBD〕〔C₄F₉SO₃〕の前記金属触媒に対する重量比が 2 : 1 以上 3 : 1 以下である、請求項 1 に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項 5】

前記〔MTBD〕〔C₄F₉SO₃〕の前記金属触媒に対する重量比が 2.5 : 1 以上 2.6 : 1 以下である、請求項 1 に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項 6】

前記金属触媒に物理的に接触している高分子アイオノマーを含む、請求項 1 に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項 7】

前記補助アイオノマーが前記金属触媒の全体を被覆している、請求項 1 に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項 8】

前記補助アイオノマーが前記金属触媒を部分的に被覆している、請求項 1 に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項 9】

前記補助アイオノマーが多孔質粒子を含み、少なくとも部分的に前記多孔質粒子に含浸している、請求項 1 に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項 10】

酸素還元用のカソードであって、

カソード集電体と、

金属触媒と、

前記金属触媒に接触しており、[MTBD] [C₄F₉SO₃] からなる補助アイオノマーと、
を備え、

前記 [MTBD] [C₄F₉SO₃] は、1-メチル-2, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1H-ピリミド [1, 2-a] ピリミジン-9-イウム 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブタン-1-スルホネートを意味し、

前記 [MTBD] [C₄F₉SO₃] 前記金属触媒に対する重量比が 1. 25 : 1 以上 3. 85 : 1 以下である、カソード。

【請求項 11】

前記金属触媒が白金ナノ粒子を含む、請求項 10 に記載のカソード。

【請求項 12】

前記金属触媒が、炭素に担持された白金粒子、又は、炭素粒子と混合された白金粒子を含む、請求項 10 に記載のカソード。

【請求項 13】

前記 [MTBD] [C₄F₉SO₃] の前記金属触媒に対する重量比が 2 : 1 以上 3 : 1 以下である、請求項 10 に記載のカソード。

【請求項 14】

前記 [MTBD] [C₄F₉SO₃] の前記金属触媒に対する重量比が 2. 5 : 1 以上 2. 6 : 1 以下である、請求項 10 に記載のカソード。

【請求項 15】

前記金属触媒に物理的に接触している高分子アイオノマーを備える、請求項 10 に記載のカソード。

【請求項 16】

請求項 10 に記載のカソードを備える高分子電解質型燃料電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

様々な態様において、本教示は酸素還元反応（ORR）触媒を提供する。本教示の ORR 触媒は固体触媒と、該固体触媒に接触している補助アイオノマーとを含む。本教示の補助アイオノマーは 1-メチル-2, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1H-ピリミド [1, 2-a] ピリミジン-9-イウム 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフ

ルオロブタン-1-スルホネート（[MTBD] [C₄F₉SO₃]）を含む。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

他の態様において、本教示は酸素還元用のカソードを含む高分子電解質膜燃料電池（PEMFC）を提供する。本教示のカソードは固体触媒と、該固体触媒に接触している補助アイオノマーとを含む。本教示の補助アイオノマーは1-メチル-2,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-1H-ピリミド[1,2-a]ピリミジン-9-イウム 1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロブタン-1-スルホネート（[MTBD] [C₄F₉SO₃]）を含む。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

本開示の触媒組成物は触媒金属粒子に接触している補助アイオノマーを含む。補助アイオノマーはイオン液体である1-メチル-2,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-1H-ピリミド[1,2-a]ピリミジン-9-イウム 1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロブタン-1-スルホネート（[MTBD] [C₄F₉SO₃]）を含む。[MTBD] [C₄F₉SO₃]は、以下により詳しく述べるように、触媒金属粒子と接触するとORR効率と触媒安定性を向上させる。イオン液体と接触している触媒金属粒子を含む触媒を以下では補助アイオノマー触媒と言う。ここで述べる実施形態例のいくつかにおいては、固体触媒は白金粒子と炭素粒子との混合物を含む。そのような触媒の例は、[MTBD] [C₄F₉SO₃]と接触している場合は、Pt/C-[MTBD] [C₄F₉SO₃]とも言う。いくつかの実例においては、触媒組成物は固体触媒に接触しているナフィオン（Nafion（登録商標））などの高分子アイオノマーを含んでもよい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

（実施例1 1-メチル-2,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-1H-ピリミド[1,2-a]ピリミジン-9-イウム 1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロブタン-1-スルホネート（[MTBD] [C₄F₉SO₃]）の合成）

MTBD（3.00g、0.0196mol）を水（100mL）に溶かした水溶液を0℃まで冷却し、それに硝酸（1.76g、0.0196mol）を滴下した。次いで、ノナフルオロブタン-1-スルホン酸カリウム（8.58g、0.0196mol）を水溶液に添加し、1時間攪拌した。得られたイオン液体は水相の下に粘性液相となって分離した。それを超純水で4回洗浄した。洗浄後のイオン液体を減圧下、50℃で18時間にわたり乾燥させ、融点が45℃程度の白色物質を得た。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

（実施例2 1-メチル-2,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-1H-ピリミド [1,2-a]ピリミジン-9-イウム ビス（（パーフルオロエチル）スルホニル）アミド（[MTBD] [Bet i]）の合成）

MTBD（2.51 g、0.0164 mol）を水（100 mL）に溶かした水溶液を0℃まで冷却し、それに硝酸（1.47 g、0.0164 mol）を滴下した。次いで、Bet iリチウム（6.34 g、0.0164 mol）を添加し、1時間攪拌した。得られたイオン液体は水相の下に粘性液相となって分離した。それを超純水で4回洗浄した。洗浄後のイオン液体を減圧下、50℃で18時間にわたり乾燥させ、無色の液体を得た。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

（実施例3 1-メチル-2,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-1H-ピリミド [1,2-a]ピリミジン-9-イウム ビス（（トリフルオロメチル）スルホニル）アミド（[MTBD] [TFS I]）の合成）

MTBD（2.25 g、0.0146 mol）を水（100 mL）に溶かした水溶液を0℃まで冷却し、それに硝酸（1.32 g、0.0146 mol）を滴下した。次いで、TFS Iリチウム（4.22 g、0.0146 mol）を添加し、1時間攪拌した。得られたイオン液体は水相の下に粘性液相となって分離した。それを超純水で4回洗浄した。洗浄後のイオン液体を減圧下、50℃で18時間にわたり乾燥させ、無色の液体を得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

（実施例4 1-メチル-2,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-1H-ピリミド [1,2-a]ピリミジン-9-イウム 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-トリデカフルオロヘキサン-1-スルホネート（[MTBD] [C₆F₁₃SO₃]）の合成）

MTBD（2.51 g、0.0164 mol）を水（100 mL）に溶かした水溶液を0℃まで冷却し、それに硝酸（1.47 g、0.0164 mol）を滴下した。次いで、Bet iリチウム（6.34 g、0.0164 mol）を添加し、1時間攪拌した。得られたイオン液体は水相の下に粘性液相となって分離した。それを超純水で4回洗浄した。洗浄後のイオン液体を減圧下、50℃で18時間にわたり乾燥させ、白色の固体を得た。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

（実施例5 1-メチル-2,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-1H-ピリミド [1,2-a]ピリミジン-9-イウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-2-（パーフルオロプロポキシ）エタンスルホネート（[MTBD] [C₂F₅OC₂F₄SO₃]）の合成）

MTBD（2.00 g、0.0131 mol）を水（100 mL）に溶かした水溶液を

0℃まで冷却し、それに硝酸（1.17 g、0.0131 mol）を滴下した。次いで、Bet i リチウム（4.62 g、0.0131 mol）を添加し、1時間攪拌した。得られたイオン液体は水相の下に粘性液相となって分離した。それを超純水で4回洗浄した。洗浄後のイオン液体を減圧下、50℃で18時間にわたり乾燥させ、白色の固体を得た。