

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4230920号
(P4230920)

(45) 発行日 平成21年2月25日 (2009. 2. 25)

(24) 登録日 平成20年12月12日 (2008. 12. 12)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 35/02 (2006. 01)

B O 1 J 35/02 H

B O 1 J 23/42 (2006. 01)

B O 1 J 23/42 M

B O 1 J 23/46 (2006. 01)

B O 1 J 23/46 3 O 1 M

B O 1 J 37/03 (2006. 01)

B O 1 J 37/03 A

H O 1 M 4/86 (2006. 01)

H O 1 M 4/86 M

請求項の数 4 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-561762 (P2003-561762)
 (86) (22) 出願日 平成14年10月1日 (2002. 10. 1)
 (65) 公表番号 特表2005-515063 (P2005-515063A)
 (43) 公表日 平成17年5月26日 (2005. 5. 26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/031345
 (87) 国際公開番号 W02003/061827
 (87) 国際公開日 平成15年7月31日 (2003. 7. 31)
 審査請求日 平成17年7月27日 (2005. 7. 27)
 (31) 優先権主張番号 10/005, 524
 (32) 優先日 平成13年12月3日 (2001. 12. 3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 599056437
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国 55133-3427
 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム
 センター ポスト オフィス ボックス
 33427
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 担持されたナノ粒子触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 1 以上の触媒金属の金属塩化物 (ここで、少なくとも一種の触媒金属は白金である。) を、少なくとも 1 つの多価アルコールを含有する溶媒系に溶解した溶液を提供する工程と、

b) 前記溶液の pH を上昇させ、前記溶液を加熱することによって、保護されていない触媒金属ナノ粒子のコロイド懸濁液を形成する工程と、

c) 担体粒子と前記コロイド懸濁液とを混合する工程と、

d) 前記懸濁液の pH を低下させることによって、前記保護されていない触媒金属ナノ粒子を前記担体粒子上に堆積させる工程と、
 を含む、燃料電池用担持触媒を製造する方法。

【請求項 2】

前記保護されていない触媒金属ナノ粒子のコロイド懸濁液を形成する工程が、前記溶液の pH を 10 以上に上昇させることによって達成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記保護されていない触媒金属ナノ粒子を前記担体粒子上に堆積させる工程が、前記懸濁液の pH を 6.5 以下に低下させることによって達成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記担持触媒が、平均粒度が 3.0 nm 以下の触媒金属ナノ粒子を含み、前記担持触媒中の触媒金属ナノ粒子の重量が、前記担持触媒の重量の 30% 以上である、請求項 1 ~ 3

のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非常に小さい触媒ナノ粒子を比較的高いローディング比で担体粒子上に堆積させた担持触媒の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ワン(Wang)ら、「有機媒体中の、粒度が小さい、扱いやすい白金、ロジウム、およびルテニウムナノクラスターの調製」(Preparation of Tractable Platinum, Rhodium, and Ruthenium Nanoclusters with Small Particle Size in Organic Media)ケミストリー・オブ・マテリアルズ(Chem. Mater.)、v. 12, pp. 1622~1627(2000)および中国特許出願No. CN1259395A号は、「保護されていない」白金ナノクラスターおよびそれらの製造方法、すなわち、界面活性剤、ポリマー、または有機配位子などの保護剤を伴わない有機溶媒中の白金ナノクラスターコロイドを開示している。

10

【0003】

米国特許第4,629,709号明細書は、金属塩と酸化ラジカルスカベンジャーとの溶液に、電離放射線を照射することによって得られる非貴金属の微小凝集体(microaggregates)を開示している。この引例は、水を水素に光還元するための触媒としての分散微小凝集体の使用を開示している。

20

【0004】

米国特許第4,136,059号明細書は、クロロ白金酸またはその塩の水溶液を、ジチオン酸ナトリウムおよび過酸化水素と混合することによって、白金粒子の分散液を製造する方法を開示している。

【0005】

米国特許第5,489,563号明細書は、導電性炭素担体上の三元白金合金触媒を、合金成分をそれらの硝酸塩の還元によって炭素担体上に同時に沈殿させることによって製造する方法を開示している。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

表Iは、ドイツ、デュッセルドルフのデグサAG(Degussa AG, Dusseldorf, Germany)から入手可能な市販の触媒の粒度とPtローディングとの関係を示す(ルース(Ruth)ら、「DMC²におけるPEM燃料電池の最近の開発のための電極触媒系」(Electrocatalytic Systems for PEM Fuel Cells Recent Developments at DMC²)、燃料電池セミナー2000のアブストラクト(Abstract for Fuel Cell Seminar 2000)に報告されている)。より高い触媒(Pt)ローディングは、より大きい触媒粒度に関連しているようである。より大きい粒度は、利用可能な表面積を減少させ、したがって、触媒活性を低下させる。表Iは、また、粒度から計算された理論触媒表面積を記載している。

40

【0007】

【表 1】

表 1 (比較)

触媒 (Pt) ローディング (重量%)	20	30	40	50	60
触媒 (Pt) 粒度 (nm)	3.5	4.0	5.0	8.0	9.0
理論触媒表面積 (m ² /g)	80	70	56	35	31

【0008】

表 I I は、ニュージャージー州サマセットのドウ・ノーラ・エヌ・エーの E - テック・ディビジョン (E - T E K Div. of De Nora N. A., Somerset, NJ) から入手可能な市販の触媒の粒度と Pt ローディングとの関係を示す (E - テックのウェブサイト <http://www.etek-inc.com/C1-7.html> で報告されている)。また、より高い触媒 (Pt) ローディングは、より大きい触媒粒度に関連しているようである。表 I I は、また、粒度から計算された理論触媒表面積を記載している。

【0009】

【表 2】

表 1 I (比較)

触媒 (Pt) ローディング (重量%)	10	20	30	40	60	80
触媒 (Pt) 粒度 (nm)	2.0	2.5	3.2	3.9	8.8	25
理論触媒表面積 (m ² /g)	140	112	88	72	32	11

【課題を解決するための手段】

【0010】

簡潔に言えば、本発明は、担体粒子上に担持された、平均粒度が 3.0 nm 以下、より典型的には 2.5 nm 以下、より典型的には 2.0 nm 以下、最も典型的には 1.8 nm 以下であり、典型的には粒度の標準偏差が 0.5 nm 以下である触媒金属ナノ粒子を含む担持触媒であって、担持触媒中の触媒金属ナノ粒子の重量が、担持触媒の重量の 30% 以上、より典型的には 40% 以上、最も典型的には 50% 以上である、担持触媒を提供する。典型的な触媒金属は、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、モリブデン、タングステン、鉄、ニッケル、およびスズから選択される。典型的な担体粒子は、炭素である。

【0011】

別の態様において、本発明は、a) 少なくとも 1 つの多価アルコール、典型的には 10% 未満の水を含有するエチレングリコールを含有する溶媒系に、1 以上の触媒金属の金属塩化物の溶液を提供する工程と、b) 溶液の pH を、典型的には 10 以上の pH に上昇させ、前記溶液を、典型的には 125 以上に加熱することによって、保護されていない触媒金属ナノ粒子のコロイド懸濁液を形成する工程と、c) 担体粒子をコロイド懸濁液に加える工程と、d) 典型的には硝酸を加えて、前記懸濁液の pH を、典型的には 6.5 以下の pH に低下させることによって、保護されていない触媒金属ナノ粒子を担体粒子上に堆積させる工程と、を含む、担持触媒を製造する方法を提供する。

【0012】

当該技術分野において説明されておらず、本発明によって提供されるのは、非常に小さい触媒ナノ粒子を比較的高いローディング比で担体粒子上に堆積させた担持触媒、および保護されていない触媒ナノ粒子を担体粒子上に堆積させることによって、そのような担持

10

20

30

40

50

触媒を製造する方法である。

【0013】

本出願において、

有機溶媒または水性溶媒中の金属ナノ粒子のコロイドに関して用いられるような「保護されていない」とは、界面活性剤、ポリマー、または有機配位子などの保護剤を伴わずに弱配位性または非配位性溶媒中に分散したことを意味し、

「粒度」とは、粒子の平均直径を指す。

【0014】

本発明の1つの利点は、燃料電池などの電気化学電池の優れた性能をもたらす担持触媒を提供することである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明は、より高いローディングでも平均粒度が小さい触媒金属ナノ粒子を含む担持触媒を提供する。

【0016】

上記背景部分に示されたように、従来の担持貴金属触媒の製造方法は、典型的には、付随する粒度の増加を伴わずに高ローディングをもたらすことができない。粒度の増加は、利用可能な表面積を低減することによって、触媒の有用性を制限する。典型的な従来の方法は、多孔性炭素またはモレキュラーシーブ材料などの担体の存在下で、貴金属塩を還元剤で直接還元することを含む。

【0017】

本発明は、平均粒度が3.0 nm以下、より典型的には2.5 nm以下、より典型的には2.0 nm以下、最も典型的には1.8 nm以下の触媒金属ナノ粒子を含む担持触媒を提供する。これらのサイズは、粒度の典型的な標準偏差が0.6 nm以下、より典型的には0.5 nm以下、最も典型的には0.4 nm以下で得られる。これらのサイズは、典型的な触媒ローディングが30%以上、より典型的には40%以上、最も典型的には50%以上で得られる。ローディングパーセンテージは、担持触媒の総重量のパーセンテージとしての、担持触媒中の触媒金属の重量を指す。

【0018】

任意の適切な触媒金属を使用してもよい。典型的な触媒金属は、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、モリブデン、タングステン、鉄、ニッケル、およびスズから選択される。最も典型的には、触媒金属は、白金を含むか、本質的に白金のみからなる。触媒金属または触媒合金の組合せを使用してもよい。CO許容差を向上させるために、白金/ルテニウム触媒を使用してもよい。

【0019】

任意の適切な担体粒子を使用してもよい。典型的な担体粒子は炭素であるが、また、シリカまたは他の多孔性材料であってもよい。担体粒子は、典型的には表面積が大きい。典型的な燃料電池触媒用担体粒子は、導電性である。典型的な担体粒子は、表面積が大きい。適切な炭素担体材料としては、ショー(Shaw)C-55(テキサス州ヒューストンのシェブロン・テキサコ・コーポレーション(Chevron Texaco Corp., Houston, Texas))、バルカン(Vulcan)(商標)XC-72カーボンブラック(マサチューセッツ州ウォルサムのキャボット・コーポレーション(Cabot Corp., Waltham, MA))、ブラック・パール2000カーボン(Black Pearl 2000 Carbon)(マサチューセッツ州ウォルサムのキャボット・コーポレーション)などが挙げられる。

【0020】

本発明による方法は、界面活性剤、ポリマー、または有機配位子などの保護剤の使用を回避する。保護剤の使用は、典型的には、保護剤が活性化された触媒部位を占めることがあるので、触媒活性が不十分になる。さらに、保護剤の除去が困難なことがある。典型的には、本発明の触媒ナノ粒子は、弱配位性または非配位性有機溶媒または水性溶媒中で形

10

20

30

40

50

成され、使用される。

【0021】

本発明による方法において、少なくとも1つの多価アルコールを含有する溶媒系中で、1以上の触媒金属の金属塩化物の溶液を作る。 H_2PtCl_6 、 $RuCl_3$ などの、上記金属の塩化物を含む、任意の適切な触媒金属の塩化物を使用してもよい。水和塩化物 (Hydrated chlorides) を使用してもよい。任意の適切な触媒金属塩化物濃度を用いてもよい。典型的な濃度は、0.05～10重量%の範囲内である。より典型的な濃度は、0.5～5重量%の範囲内である。溶媒系は、典型的には、少なくとも10%、より典型的には50～100%、より典型的には70～100%、より典型的には90～100%、より典型的には95～100%、最も典型的には98～100%の多価アルコールを含有する。多価アルコールは、典型的にはアルキレングリコール、より典型的にはエチレングリコールである。溶媒系は、水を含有してもよいが、典型的には10%未満の水を含有し、より典型的には5%未満の水を含有し、最も典型的には2%未満の水を含有する。より小さい粒子の生成は、溶媒系中の、より少ない水およびより多いエチレングリコールの使用で、観察される。

10

【0022】

本発明による方法の第2の工程において、金属塩化物溶液のpHを上昇させることによって、保護されていない触媒金属ナノ粒子のコロイド懸濁液を形成する。典型的には、pHを、10以上、より典型的には11以上、最も典型的には12以上に上昇させる。 $NaOH$ の添加などの、任意の適切な手段によって、pHを上昇させてもよい。pHを上昇させた後、溶液を加熱して、コロイド懸濁液を形成する。典型的には、溶液を、少なくとも125℃、より典型的には少なくとも150℃、より典型的には少なくとも160℃、最も典型的には少なくとも180℃に加熱する。溶液は、典型的には、沸騰まで加熱しない。

20

【0023】

本発明による方法の第3の工程において、上記担体粒子を、保護されていない触媒金属ナノ粒子のコロイド懸濁液に加える。典型的には、使用前に凝集体をばらばらにするために、担体粒子を高速剪断などに曝す。

【0024】

本発明による方法の第4の工程において、懸濁液のpHを低下させることによって、保護されていない触媒金属ナノ粒子を担体粒子上に堆積させる。典型的には、pHを、6.5以下、より典型的には5以下、最も典型的には3以下に低下させる。硝酸の添加などの、任意の適切な手段によって、pHを低下させてもよい。pH低下工程は、典型的にはゆっくり行う。

30

【0025】

本発明は、燃料電池などの電気化学電池用の優れた触媒を提供するのに有用である。

【0026】

本発明の目的および利点は、さらに、次の実施例によって例示されるが、これらの実施例に記載された特定の材料および量、ならびに他の条件および詳細は、本発明を不当に限定するように解釈されるべきではない。

40

【実施例】

【0027】

特に明記しない限り、試薬はすべて、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) から得られたか入手可能であるか、または、既知の方法で合成してもよい。

【0028】

触媒調製

次の各実施例に示されているように、炭素担持触媒を調製した。

【0029】

実施例1 (30% Pt/C)

50

次のとおりに、Ptナノ粒子を混合溶媒中で調製した。 H_2PtCl_6 溶液（8重量%水溶液）12.5gを200mlのフラスコに加え、その後、エチレングリコール40mlを加えた。室温で10分間攪拌した後、0.5M NaOH（エチレングリコール中）50mlをフラスコに加えた。溶液を3時間窒素下で160℃に加熱した。均質な暗色コロイド溶液が得られた。

【0030】

次のとおりに、Pt粒子を炭素上に担持させた。次に、カーボンブラック、ショーC-55（テキサス州ヒューストンのシェブロン・テキサコ・コーポレーション）0.88gおよび水20mlを暗色コロイド溶液の中に加えた。この混合物を約2週間室温で攪拌し続けた。次に、攪拌を続けながら、1.9M HNO_3 20mlを加えた。混合物をさらに30分間攪拌し、次に、固体を濾過し、脱イオン水で3回洗浄した。次に、ウェットケーキを水150ml中に再分散させ、分散液を一晩攪拌した。室温で約2分間水素ガスでバージした後、溶液を再び濾過した。固体を多量の脱イオン水で洗浄した。最後に、固体を1時間真空中で110℃で乾燥させた。1.2gの黒色固体が得られた。組成を、加えられたPt塩および炭素の量に基いて、30% Ptおよび70%炭素と推定した。

【0031】

実施例2（30% Pt / C）

次のとおりに、Ptナノ粒子をエチレングリコール中で調製した。 $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ （Pt含有量38～41%）2.0gを500mlのフラスコに加え、その後、エチレングリコール119gを加えた。室温で20分間攪拌した後、NaOH溶液（160g E G中2.2g NaOH）をフラスコに加えた。次に、溶液を3時間窒素下で160℃に加熱した。均質な暗色コロイド溶液が形成された。

【0032】

図1は、Ptナノ粒子の小さいサイズを示す、実施例2のPtナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である。平均サイズは2.0nmであり、標準偏差は0.5nmである。

【0033】

次のとおりに、Pt粒子を炭素上に担持させた。上記コロイド溶液に、カーボンブラック、ショーC-55を1.8g加え、混合物を一晩室温で攪拌し続けた。攪拌を続けながら、1.9M HNO_3 45mlをゆっくり懸濁液に加えた。4時間後、固体を濾過し、脱イオン水で3回洗浄した。次に、固体を250mlの水中に再分散させ、分散液を一晩攪拌し続けた。次に、固体を濾過し、多量の脱イオン水で洗浄した。組成を、加えられたPt塩および炭素の量に基いて、6% Ptおよび14%炭素および80%水と推定した。

【0034】

実施例3（50% Pt / C）

実施例2のように、Ptナノ粒子をエチレングリコール中で調製した。

【0035】

次のとおりに、Pt粒子を炭素上に担持させた。カーボンブラック、ショーC-55を0.90g、エチレングリコール20mlとともに400mlのジャーに加えた。懸濁液を2分間手で剪断した。次に、暗色コロイドPt懸濁液（Pt：875mg）226gを400mlのジャーに加えた。混合物を一晩室温で攪拌し続けた。攪拌を続けながら、1.9M HNO_3 60mlを非常にゆっくり懸濁液に加えた。混合物を一晩攪拌し、次に、固体を濾過し、脱イオン水で3回洗浄した。次に、固体を350mlの水中に再分散させ、分散液を2時間攪拌し続けた。次に、固体を濾過し、多量の脱イオン水で洗浄した。ウェットケーキの組成を、12% Pt、12%炭素、および76%水と推定した（触媒上の49.3% Ptローディング）。

【0036】

図2は、小さいサイズの白金ナノ粒子が担持触媒中に保持されていることを示す、実施例3の炭素担持Ptナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である。平均サイズは約2nmであり、サイズ分布が狭く、ほとんどまたはまったく凝集がない。

【0037】

10

20

30

40

50

実施例4 (バルカン (商標) XC-72 炭素上の30% Pt)

実施例2のように、Ptナノ粒子をエチレングリコール中で調製した。

【0038】

次のとおりに、Pt粒子を炭素上に担持させた。バルカン (商標) XC-72 カーボンブラック (マサチューセッツ州ウォルサムのキャボット・コーポレーション) 0.90 gを、エチレングリコール20 mlとともに400 mlのジャーに加えた。懸濁液を2分間手で剪断した。次に、暗色コロイドPt溶液 (Pt 395 mg) 88.7 gを400 mlのジャーに加えた。混合物を一晩室温で攪拌し続けた。攪拌を続けながら、1.9 M HNO_3 2.3 mlを非常にゆっくり懸濁液に加えた。pHは、11.5から11.0に変わった。混合物を3時間攪拌し、次に、1.9 M HNO_3 0.4 mlを加えた (pH = 10.3)。1時間後、さらに1.9 M HNO_3 0.5 mlを加えた。懸濁液のpHは、7.4になった。最後に、1.9 M HNO_3 5 mlを加えて、pHを1.6に減少させた。さらに1時間攪拌した後、固体を濾過し、脱イオン水で3回洗浄した。次に、固体を100 mlの水中に再分散させ、分散液を2時間攪拌し続けた。次に、固体を濾過し、多量の脱イオン水で洗浄した。ウェットケーキの組成を、12% Pt、12% 炭素、および76% 水と推定した (触媒上の30.5% Ptローディング)。

10

【0039】

実施例5 (ブラック・パール2000カーボン上の30% Ptローディング)

実施例2のように、Ptナノ粒子をエチレングリコール中で調製した。

【0040】

次のとおりに、Pt粒子を炭素上に担持させた。ブラック・パール2000カーボン (マサチューセッツ州ウォルサムのキャボット・コーポレーション) 0.90 gを、エチレングリコール20 mlとともに400 mlのジャーに加えた。懸濁液を2分間手で剪断した。次に、手順1からの暗色コロイドPt溶液 (Pt 395 mg) 88.7 gを400 mlのジャーに加えた。混合物を一晩室温で攪拌し続けた。攪拌を続けながら、1.9 M HNO_3 2.3 mlを非常にゆっくり懸濁液に加えた。pHは、11.5から11.0に変わった。混合物を3時間攪拌し、次に、1.9 M HNO_3 0.4 mlを加えた (pH = 10.3)。1時間後、さらに1.9 M HNO_3 0.5 mlを加えた。懸濁液のpHは、7.4になった。最後に、1.9 M HNO_3 5 mlを加えて、pHを1.6に減少させた。固体を濾過し、脱イオン水で3回洗浄した。次に、固体を100 mlの水中に再分散させ、分散液を2時間攪拌し続けた。次に、固体を濾過し、多量の脱イオン水で洗浄した。ウェットケーキの組成を、12% Pt、12% 炭素、および76% 水と推定した (触媒上の30.5% Ptローディング)。

20

30

【0041】

実施例6 (Pt-Ru、1/1比)

次のとおりに、Pt-Ruナノ粒子を調製した。 $\text{RuCl}_3^+ \times \text{H}_2\text{O}$ (Ru: ~39.6%を含有する) 53.6 mgを100 mlのフラスコに加えた。次に、DI水0.25 mlを加え、その後、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6^+ y \text{H}_2\text{O}$ (Pt ~39.5%を含有する) 109 mgを加えた。エチレングリコール20 gを加えた後、溶液を室温で30分間攪拌した。次に、2.5% NaOH溶液 (エチレングリコール中) 5 gをこの溶液に加えた。最後に、トルエン4 mlを加えた。溶液を水分離器に連結し (この系中の水を移動させるため)、3時間165 (油浴温度) に加熱した。暗褐色コロイド溶液が形成された。

40

【0042】

図3は、実施例6のバイメタルPt-Ruナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である。平均粒度は1.8 nmであり、標準偏差は0.4 nmである。

【0043】

実施例7 (30% Pt-Ru/C; 1/1モル比)

次のとおりに、Pt-Ruナノ粒子を調製した。332 mg $\text{RuCl}_3^+ \times \text{H}_2\text{O}$ およびエチレングリコール65 gを3首の250 mlのフラスコ内に加え、この系を一晩室温で攪拌した。次に、668 mgの $\text{H}_2\text{PtCl}_6^+ y \text{H}_2\text{O}$ を上記フラスコ内に入れ、溶液を1

50

5 分間撹拌した。最後に、2.5% (重量による) NaOH 溶液 (エチレングリコール中) 65 g をフラスコに加えた。次に、溶液を 3 時間窒素パージ下で 160 (油浴温度) に油浴中で加熱した。暗褐色コロイド溶液が形成された。

【0044】

次のとおりに、Pt-Ru 粒子を炭素上に担持させた。炭素 (バルカン (商標) XC-72) 920 mg およびエチレングリコール 20 ml を 400 ml のジャー内に加え、懸濁液を 2 分間ハンディシアー (Handishear) (商標) ハンドヘルド撹拌機 (ニューヨーク州ガーディナーのパーティス・カンパニー (Virtis Co., Gardiner, NY)) で 30,000 rpm で剪断した。次に、暗色 Pt-Ru コロイド溶液 (Pt: 264 mg; Ru: 131 mg) を 400 ml のジャー内に加えた。1.86 M HNO_3 (滴下添加) で、懸濁液の pH を 7.0 に調整し、この系を一晩室温で撹拌した。次に、 HNO_3 の滴下添加で、この系の pH を 4.0 に調整し、一晩撹拌した。最後に、 HNO_3 の滴下添加で、pH を約 1.0 に調整し、3 時間撹拌した。次に、固体を濾過し、脱イオン (DI) 水で 3 回洗浄した。固体を 200 ml の DI 水中に再分散させ、分散液を 2 時間撹拌し続けた。次に、固体を濾過し、多量の DI 水で洗浄した。ウェットケーキを一晩 110 で真空中で乾燥させた。Pt-Ru のモル比を 1.04:1 であると推定した。

【0045】

実施例 8 (30% Pt-Ru/C; 2/1 モル比)

次のとおりに、Pt-Ru ナノ粒子を調製した。500 mg $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ および水 2.2 g を 3 首の 250 ml のフラスコ内に加え、この系を室温で 15 分間撹拌した。次に、50 のオープン内で水を除去した。エチレングリコール 140 g をフラスコに加えて、約 12 時間で $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 塩を溶解した。 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を 2.0 g フラスコに加え、溶液を 30 分間撹拌した。エチレングリコール中の 2.5 重量% NaOH 溶液 100 g を加えた後、溶液を 3 時間窒素パージ下で 160 (油浴温度) に油浴中で加熱した。暗褐色コロイド溶液が形成された。

【0046】

図 4 は、Pt-Ru ナノ粒子の小さいサイズを示す、実施例 8 のバイメタル Pt-Ru ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である。平均サイズは約 2 nm であり、サイズ分布が狭い。

【0047】

次のとおりに、Pt-Ru 粒子を炭素上に担持させた。炭素 (バルカン (商標) XC-72) 1.40 g およびエチレングリコール 30 ml を 400 ml のジャー内に加え、懸濁液を 2 分間剪断した。次に、暗色 Pt-Ru コロイド溶液 146.5 g を 400 ml のジャー内に加えた。1.86 M HNO_3 (滴下添加) で、懸濁液の pH を 6.5 に調整し、この系を一晩室温で撹拌した。次に、 HNO_3 の滴下添加で、この系の pH を 3.8 に調整し、一晩撹拌した。最後に、pH を約 1.6 に調整し、一晩撹拌した。固体を濾過し、DI 水で 3 回洗浄した。固体を 200 ml の DI 水中に再分散させ、分散液を 2 時間撹拌し続けた。次に、固体を濾過し、多量の DI 水で洗浄した。ウェットケーキを一晩 110 で真空中で乾燥させた。

【0048】

実施例 9 (30% Pt-Ru/C; 1/2 モル比)

次のとおりに、Pt-Ru ナノ粒子を調製した。750 mg $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ および 95 g のエチレングリコールを 2 首の 250 ml のフラスコ内に加え、この系を室温で一晩撹拌した。 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 750 mg をフラスコに加え、溶液を 15 分間撹拌した。2.5% (重量による) NaOH 溶液 (エチレングリコール中) 65 g を加えた後、溶液を 1 時間室温で撹拌し、次に、3 時間窒素パージ下で 160 (油浴温度) に油浴中で加熱した。暗褐色コロイド溶液が形成された。

【0049】

次のとおりに、Pt-Ru 粒子を炭素上に担持させた。炭素 (バルカン (商標) XC-

10

20

30

40

50

72) 1.32 g およびエチレングリコール 25 ml を 400 ml のジャー内に加え、懸濁液を 2 分間剪断した。次に、暗色 Pt - Ru コロイド溶液を 400 ml のジャー内に加えた。1.86 M HNO_3 (滴下添加) で、懸濁液の pH を 6.9 に調整し、この系を一晩室温で撹拌した。次に、 HNO_3 の滴下添加で、この系の pH を 5.5 に調整し、一晩撹拌した。最後に、 HNO_3 の滴下添加で、pH を約 1.6 に調整し、一晩撹拌した。固体を濾過し、DI 水で 3 回洗浄した。固体を 200 ml の DI 水中に再分散させ、分散液を 2 時間撹拌し続けた。次に、固体を濾過し、多量の DI 水で洗浄した。ウェットケーキを一晩 110 で真空中で乾燥させた。この乾燥触媒をインクの調製に使用した。

【0050】

実施例 10 (30% Pt - Ru / C ; 1 / 1 モル比)

10

油浴温度を 190 で制御した以外は、実施例 7 のように、Pt - Ru ナノ粒子を調製した。

【0051】

実施例 7 のように、Pt - Ru 粒子を炭素上に担持させた。ウェットケーキを一晩 110 で真空中で乾燥させた。

【0052】

実施例 11 (30% Pt - Ru / C ; 3 / 1 モル比)

Pt - Ru のモル比が 3 : 1 であり、油浴温度を 190 で制御した以外は、実施例 8 のように、Pt - Ru ナノ粒子を調製した。

【0053】

20

次のとおりに、Pt - Ru 粒子を炭素上に担持させた。炭素 (バルカン (商標) XC - 72) 1.52 g を収容する小さい褐色ジャーに、エチレングリコール 30 ml を加えた。次に、カーボンブラックを、ハンディシアーホモジナイザを使用して、2 分間エチレングリコール中で剪断した。次に、剪断された炭素を、コロイド溶液 236 g を収容する 250 ml の 3 首丸底フラスコ内に加え、 N_2 パージした。0.93 M HNO_3 (1 / 1 v / v のエチレングリコール / 水中) 6.0 ml を加えることによって、懸濁液の pH を 6.89 に調整した。溶液を室温で 2 日間撹拌した。次に、0.93 M HNO_3 13.0 ml を非常にゆっくりこの溶液内に加え、さらに 2 日間撹拌した。さらに 0.93 M HNO_3 40.0 ml を加えた後、この系を 24 時間撹拌した。最後に、 HNO_3 (0.93 M) 14.0 ml を加えた。DI 水約 250 g を加えた後、触媒を濾過によって分離し、多量の DI 水で洗浄した。触媒を DI 水 (~ 250 ml) 中に再分散させ、2 時間撹拌し、次に濾過した。次に、ウェットケーキを一晩 110 で真空中で乾燥させた。

30

【0054】

滴定曲線 (pH 対加えられた硝酸の体積のプロット) は、図 12 に示されている。pH は、6.5 から 4.0 に非常にゆっくり低下した。これは、 OH^- 基が合金表面に緩く結合されたことを強く示す。

【0055】

触媒インクの調製

炭素担持触媒を使用して、次のとおりに触媒インクを調製した。表 III は、ジャー (3 / 4 インチ (1.9 cm) の直径 x 4 インチ (10.2 cm) の長さ) に加えられた担持触媒、水、および 10% ナフィオン (Nafion) (商標) 1000 (SE10172、主として水中の 10% ナフィオン 1000、デラウェア州ウィルミントンのデュポン・ケミカルズ (DuPont Chemicals, Wilmington Delaware)) の重量を示す。混合物を加熱して 30 分間沸騰させた。次に、混合物を冷却し、その後、5 分間ハンディシアー (商標) ハンドヘルド撹拌機 (ニューヨーク州ガーディナーのパーティス・カンパニー) で 30,000 rpm で高剪断撹拌した。比較触媒 C1 は、市販の E - テック (E - tek) Pt / C 触媒、C3 - 30 (ニュージャージー州サマセットのドウ・ノーラ・エヌ・エーの E - テック・ディビジョン (E - TEK Division of De Nora N.A., Somerset, NJ)) であった。比較触媒 C2 は、市販の E - テック Pt - Ru (1 : 1) / C 触媒、C14 - 30 (ニュージャージー

40

50

ー州サマセットのドウ・ノーラ・エヌ・エーのE-テック・ディビジョン)であった。

【0056】

【表3】

表111

インク No.	触媒(実施 例No.)	触媒タイプ	触媒 (gm)	水 (gm)	10%ナフィオン (水) (gm)
1	1	Pt/C	1.0	4.0	4.0
2	2	Pt/C	1.2	4.8	4.8
3	3	Pt/C	1.2	4.2	4.2
4	4	Pt/C	1.0	4.0	4.0
5	5	Pt/C	1.0	4.0	4.0
7	7	Pt-Ru(1-1)/C	0.9	2.0	2.7
8	8	Pt-Ru(2-1)/C	1.12	3.0	3.3
9	9	Pt-Ru(1-2)/C	1.2	3.5	3.6
C1	C1	Pt/C	2.0	8.0	8.0
C2	C2	Pt-Ru(1-1)/C	2.2	6.0	6.6

【0057】

触媒コーティングされたガス拡散層の調製

触媒インクを使用して、次のとおりに、触媒コーティングされたガス拡散層(CCGDL)を調製した。東レ(Toray)(商標)カーボン・ペーパー(Carbon Paper)(東レ(商標)2903、275マイクロメートルの厚さ;日本、東京の東レ株式会社(Toray Industries, Inc., Tokyo, Japan))50cm²片を、5%固形分のテフロン(Teflon)(商標)の水分散液(60%固形分の水分散液を希釈することによって調製された、カタログNo. T-30、デラウェア州ウィルミントンのデュポン・ケミカルズ)中に浸し、次に、50~60の空気オープン内で乾燥させて、水を蒸発させ、ガス拡散層(GDL)を形成した。

【0058】

次のとおりに、GDLをカーボンブラック分散液でコーティングした。バルカン(商標)X72カーボンブラック(マサチューセッツ州ウォルサムのキャボット・コーポレーション)を水に分散させた分散液を、7.6cmの羽根を備えたロス(Roth)ミキサを4500rpmで使用して、高剪断撹拌下で調製した。別個のコンテナ内で、テフロン(商標)(T-30、デュポン)の水分散液をDI水で希釈して5%固形分にし、これに、撹拌しながら、カーボンブラック分散液を加えた。結果として生じる混合物を真空中で濾過して、水と、テフロン(TEFLON)(商標)と、カーボンブラックとの約20%固形分の混合物である保持液(retentate)を得た。ペースト状混合物を界面活性剤(トリトン(TRITON)X-100、コネチカット州ダンバリーのユニオン・カーバイド・コーポレーション(Union Carbide Corp., Danbury, CT))約3.5重量%で処理し、その後、イソプロピルアルコール(IPA、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル・カンパニー)を、IPAとペーストとのw/w比が1.2:1になるように加えた。希釈された混合物を、10で50分間、3羽根のバーサミキサ(VersaMixer)(80rpmのアンカーブレード、7000rpmのディスペルサタ(dispersator)、および5000rpmの回転子-固定子乳化機)を使用して、高剪断で再び撹拌した。

【0059】

こうして得られた分散液を、ノッチバーコータを使用して、乾燥した東レ紙上に約0.050mmのウェット厚さでコーティングした。23で一晩乾燥させて、IPAを除去

し、その後、380 のオープン内で10分間乾燥させて、約0.025mmの厚さおよび坪量（カーボンブラック・プラス・テフロン（商標））が約25g/m²のコーティングされたGDLを製造した。

【0060】

次に、このようにカーボンブラックでコーティングされたHGDLを、上で調製された触媒分散液で、1平方センチメートルあたり触媒金属（PtまたはPtプラスRu）0.4mgをもたらす量でハンドコーティングし（ブラッシングし）、110 の真空オープン内で30分間乾燥させて、触媒コーティングされたガス拡散層（CCGDL）を形成した。

【0061】

ポリマー電解質膜の調製

ナフィオン（商標）1000（デュポン・ケミカル・カンパニー（DuPont Chemical Co.））の水分散液を、最終的な乾燥フィルムの厚さが約25μmになるようなローディングで、ポリ塩化ビニルで下塗りされたポリエチレンテレフタレート（ミネソタ州セント・ポールの3Mカンパニー（3M Co., St. Paul, MN））の裏材上にノッチコーティングすることによって、ポリマー電解質膜（PEM）を調製した。キャストされたフィルムを、最初に、50～60 の乾燥オープンを通過させ（約3～4分のドエル時間）、次に、130 で4分間、空気衝突オープン内で乾燥させて、溶媒の残りを除去し、ナフィオン（商標）フィルムをアニールした。その後の使用のため、乾燥フィルムを裏材から剥離した。

【0062】

5層膜電極アセンブリの調製

次に、PEMを、触媒コーティングがPEMに面する状態で、2つのCCGDLの間に挟んだ。テフロンコーティングされたガラス繊維のガスケットも、各側に配置した。CCGDLは、PEMより表面積が小さく、各々が、それぞれのガスケットの窓に嵌合した。ガスケットの高さは、CCGDLの高さの70%であり、アセンブリ全体をプレスしたときにCCGDLの30%圧縮を可能にした。アセンブリを、カーバー・プレス（Carver Press）（インディアナ州ウォバッシュのフレッド・カーバー・カンパニー（Fred Carver Co., Wabash, IN））で、10分間、2.8MPaの圧力（1平方インチあたり0.20トン）および130 の温度でプレスした。次に、ポリイミドシートを剥離し、完成した5層膜電極アセンブリ（MEA）が残った。

【0063】

MEA性能測定

動的（サイクリックボルタンメトリ）および静的性能試験のために、5層MEAを試験電池ステーション（ニューメキシコ州アルバカーキのフュエル・セル・テクノロジーズ・インコーポレイテッド（Fuel Cell Technologies, Inc., Albuquerque, NM））に取付けた。試験ステーションは、ガス流れ、圧力、および湿度を制御するために、別個のアノードガス処理システムおよびカソードガス処理システムを備え、可変電子負荷を含む。電子負荷およびガス流は、コンピュータ制御される。燃料電池分極曲線が、次の試験パラメータ下で得られた。電極面積、50cm²；電池温度、70 ；アノードガス圧力（ゲージ）、0psig；アノードガス流量、800標準cc/分；アノード加湿温度、70 ；カソードガス圧力（ゲージ）、0psig；カソード流量、1800標準cc/分；カソード加湿温度、70 。ガスを、示された温度で維持されたスパージボトルを通過させることによって、アノードガス流およびカソードガス流の加湿をもたらした。各燃料電池を、水素流および空気流下で70 で操作条件にした。12時間の操作後、試験プロトコルを開始し、その時、次の変数：アノード圧力、アノード流れ、カソード圧力、カソード流れ、および電池温度を測定した。

【0064】

静電流測定

静的性能を、1時間の静的走査で、0.6A/cm²の電流密度で、電池電位として測

10

20

30

40

50

定した。条件は、70 の電池温度、水蒸気で飽和したアノードおよびカソード、周囲圧力、1.2 / 2.5 の化学量論の流れの、下記以外のアノード上の水素およびカソード上の空気であった。

【0065】

電気化学的表面積測定

電気化学的にアクセス可能な表面の測定は、可能な直前の水素放出における Pt 上の H₂ 吸着 / 脱着の現象に基いた。水素が Pt 表面上に吸着し、プロセス中に Pt 面積 1 cm² あたり電荷 220 μC を交換することが知られている。水素の吸着 / 脱着ピークの積分によって、実際の表面積対幾何学的表面積の係数 (real-to-geometrical surface area factor) を計算することができる。電荷積分に用いられるボルタモグラム (voltammogram) の領域は、-0.2 から 0.1 V / SCE であり、バックグラウンド補正した。主として充電電流と系中に存在する不純物とからなるベースラインは、1.0 M H₂SO₄ 電解質中の Pt 上に電気化学が予期されない、0.1 から 0.4 V / SCE の電位窓に基いて推定した。さらに、ボルタンメトリ掃引中に交換された電荷の値を、負および正の方向の走査にわたって平均した。測定は、ガス流を水で飽和させて、操作条件で、燃料電池に対して、サイクロボルタンメトリ (cyclic voltammetry) 方法によって行った。

【0066】

CO ストリッピング試験方法

触媒材料が CO を酸化させる能力を定めるために、CO ストリッピングの形態の CO 酸化サイクリックボルタンメトリ (CV) を行った。次のとおり、CO ストリッピング試験を行った。これらの実験に使用されたポテンシオスタットは、ソーラトロン (Solartron) 1280 B (英国のソーラトロン・リミテッド (Solartron Ltd., UK)) であった。MEA のアノードは、作用電極であり、カソードは、対極 / 参照電極であった。MEA のアノードに、水素中 2 % の CO を含有する汚染された (poisoned) 燃料流を、0 / 0 psig 70 で、5 から 15 分間供給し、この時点で、ガスは N₂ に変わった。次に、開回路電圧 (OCV) が 0.01 から 0.08 ボルトに増加した後、サイクリックボルタモグラムをとった。CV 走査は、25 mV / s で行われ、0.09 から 0.9 まで変動し、次に 0.09 に戻った。3 回の走査を行い、最初はストリップであった。この同じ手順をさらに 3 回繰返して、4 のストリップ CV をもたらした。

【0067】

結果

表 IV は、本発明による 5 の炭素担持 Pt 触媒、および市販の E-テック触媒、C3-30 (ニュージャージー州サマセットのドウ・ノーラ・エヌ・エーの E-テック・ディビジョン) である比較触媒 C1 で製造された MEA の電気化学的表面積測定値および静的性能結果を提示し、比較する。

【0068】

【表 4】

表 1 V

触媒 (実施例 No.)	粒子形成溶媒	炭素上の Pt ロー ディング	炭素 タイプ	炭素 表面積	電極中の Pt ローディング	電気化学 的 surface 積	静的性能
1	H ₂ O/Et(OH) ₂	30% Pt/C	C-55	80 m ² /g	0.4 mg/cm ²	32 m ² /g	670 mV
2	Et(OH) ₂	30% Pt/C	C-55	80 m ² /g	0.4 mg/cm ²	40 m ² /g	690 mV
3	Et(OH) ₂	50% Pt/C	C-55	80 m ² /g	0.4 mg/cm ²	42 m ² /g	687 mV
4	Et(OH) ₂	30% Pt/C	XC-72	250 m ² /g	0.4 mg/cm ²	45 m ² /g	704 mV
5	Et(OH) ₂	30% Pt/C	BP- 2000	1500 m ² /g	0.4 mg/cm ²	55 m ² /g	650 mV
C1	NA	30% Pt/C	XC-72	250 m ² /g	0.4 mg/cm ²	32 m ² /g	678 mV

【0069】

本発明による触媒は、所与の触媒重量について、より大きい電気化学的 surface 積に反映されるように、より小さい粒度を示す。水が加えられていないエチレングリコール中で形成された粒子（実施例 2～5）は、最大 surface 積を示した。推定された粒度は、実施例 2～5 の白金触媒粒子が 2 nm であり、実施例 1 の白金触媒粒子が 3 nm である。E-テック（E-Tek）C3-30 の白金触媒粒子の報告された平均直径は、3.2 nm である。

【0070】

図 5 は、バルカン（商標）XC-72 炭素上に担持された本発明による触媒である実施例 7 の触媒で製造された MEA（1）と、またバルカン（商標）XC-72 炭素上に担持された比較用 E-テック触媒で製造された等価な MEA（2）との動的性能の比較を示す。図 5 は、本発明による触媒の優れた性能を示す。

【0071】

図 6 は、実施例 1（12）、2（11）、および 3（13）の触媒で製造された等価な MEA の動的性能の比較を示す。また、水が加えられていないエチレングリコール中で形成された粒子（実施例 2 および 3）は、最良の性能を示した。

【0072】

図 7 および図 8 は、実施例 7（Pt-Ru 1:1）（図 7、トレース 22、および図 8、トレース 32）、実施例 8（Pt-Ru 2:1）（図 7、トレース 21、および図 8、トレース 31）、および実施例 9（Pt-Ru 1:2）（図 7、トレース 23、および図 8、トレース 33）の触媒で製造された MEA と、比較用の市販の触媒 C2（Pt-Ru 1:1）（図 7、トレース 24、および図 8、トレース 34）で製造された等価な MEA との動的性能の比較を示す。図 9 は、実施例 7（Pt-Ru 1:1）（43）、実施例 8（Pt-Ru 2:1）（41）、および実施例 9（Pt-Ru 1:2）（42）、ならびに比較触媒 C2（Pt-Ru 1:1）（44）の静電流分極結果を示す。図 8 および図 9 に報告された試験において、水素燃料を、35% 水素、33% 窒素、22% CO₂、および 50 ppm CO を含有する改質油燃料で置換し、2% 空気ブリードを用いた。本発明による触媒は、特に改質油燃料とともに使用した場合に、優れた結果を示した。

【0073】

図 10 および図 11 は、実施例 7（Pt-Ru 1:1）（図 10、トレース 52 および 53、ならびに図 11、トレース 61 および 64）、実施例 8（Pt-Ru 2:1）（図 11、トレース 62）、および実施例 9（Pt-Ru 1:2）（図 11、トレース 63）の触媒で製造された MEA と、比較触媒 C2（Pt-Ru 1:1）（図 10、トレース 51）で製造された等価な MEA との CO ストリッピング結果を示す（図 10、ト

レース 5 4 は、コロイド形成工程中に低い程度の加熱で形成された担持触媒を表す)。本発明による触媒は、CO を酸化させる優れた能力を示した。表 V は、これらの結果を要約する。

【 0 0 7 4 】

【表 5】

表 V

触媒 (実施例No.)	P t - R u モル比	平均CO ストリッピング (C*cm ² /mg)	標準偏差	平均ピーク 位置 (V)
7	1:1	18.5	1.8	0.42
7*	1:1	20.1	1.0	0.43
8	2:1	16.0	0.6	0.47
9	1:2	10.1	0.2	0.51
G2	1:1	7.3	0.1	0.53

*同じ実施例 7 の触媒を使用する複製 M E A

【 0 0 7 5 】

本発明のさまざまな修正および変更が、本発明の範囲および原理から逸脱することなく、当業者に明らかになるであろう。また、本発明は、上記の例示的な実施形態に不当に限定されるべきではないことが理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 6 】

【図 1】本発明による P t ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である（実施例 2 を参照のこと）。

【図 2】本発明による炭素担持 P t ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である（実施例 3 を参照のこと）。

【図 3】本発明によるバイメタル P t - R u ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である（実施例 6 を参照のこと）。

【図 4】本発明によるバイメタル P t - R u ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である（実施例 8 を参照のこと）。

【図 5】本発明による膜電極アセンブリ（M E A）および比較 M E A のサイクリックボルタンメトリ分極曲線を表すグラフである。

【図 6】本発明による 3 つの M E A のサイクリックボルタンメトリ分極曲線を表すグラフである。

【図 7】本発明による 3 つの M E A および比較 M E A のサイクリックボルタンメトリ分極曲線を表すグラフである。

【図 8】本発明による 3 つの M E A および比較 M E A のサイクリックボルタンメトリ分極曲線を表すグラフである。

【図 9】本発明による 3 つの M E A および比較 M E A の静電流分極結果を表すグラフである。

【図 10】本発明による 3 つの M E A および比較 M E A の C O ストリッピング結果のグラフである。

【図 11】本発明による 3 つの触媒を表す、本発明による 4 つの M E A の C O ストリッピング結果のグラフである。

【図 12】本発明の実施中に得られた滴定曲線のグラフである（実施例 11 を参照のこと）。

【図 1】

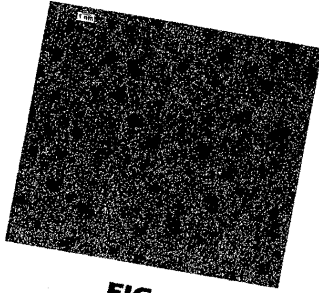


FIG. 1

【図 2】

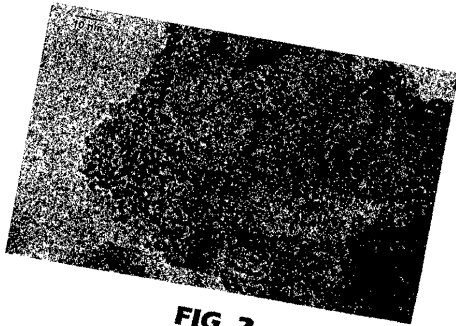


FIG. 2

【図 3】

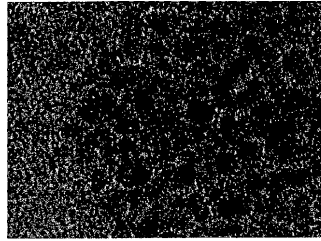


FIG. 3

【図 4】

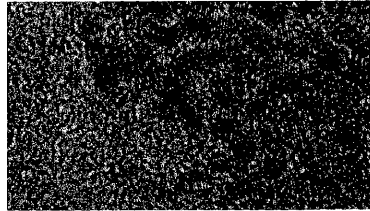


FIG. 4

【図 5】

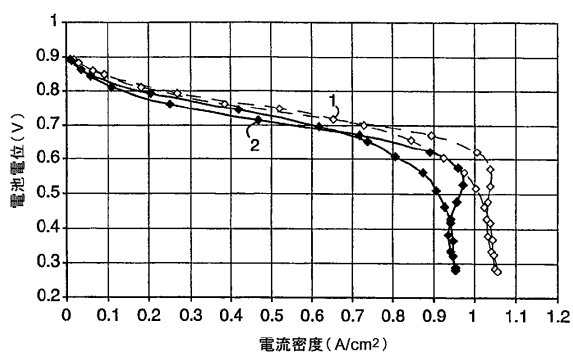


FIG. 5

【図 7】

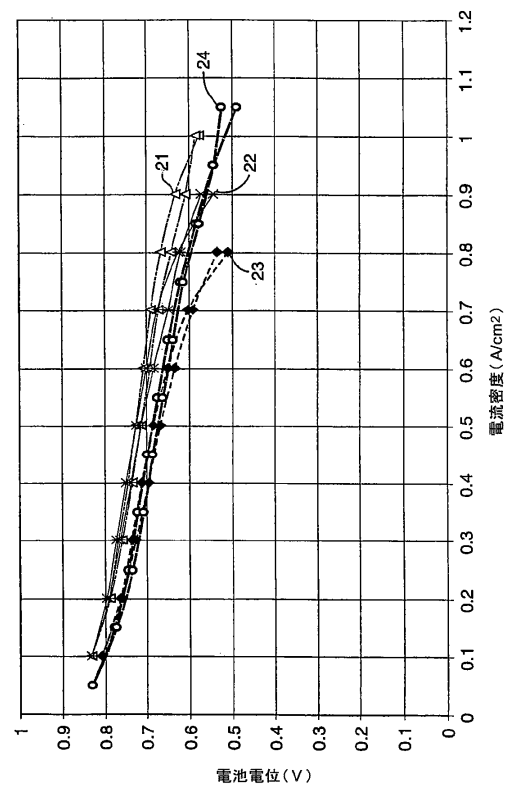


FIG. 7

【図 6】

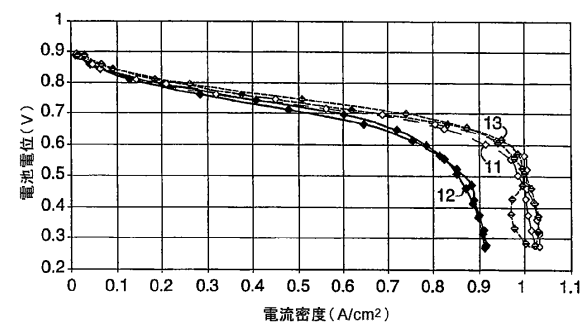


FIG. 6

【図 8】

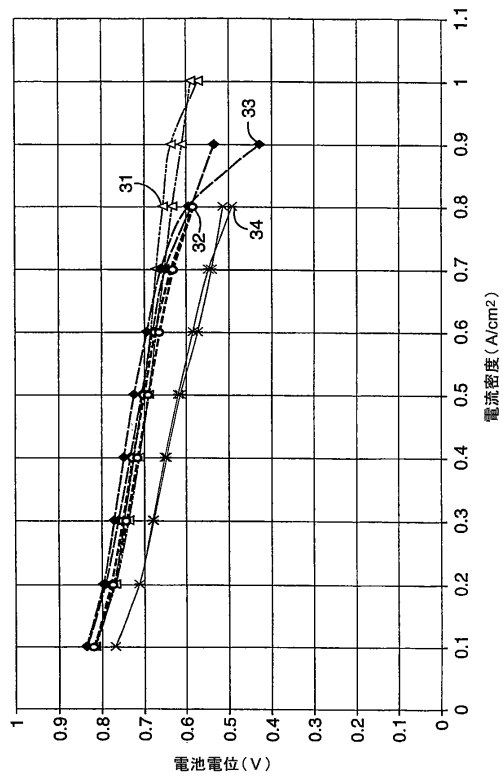


FIG. 8

【図 9】

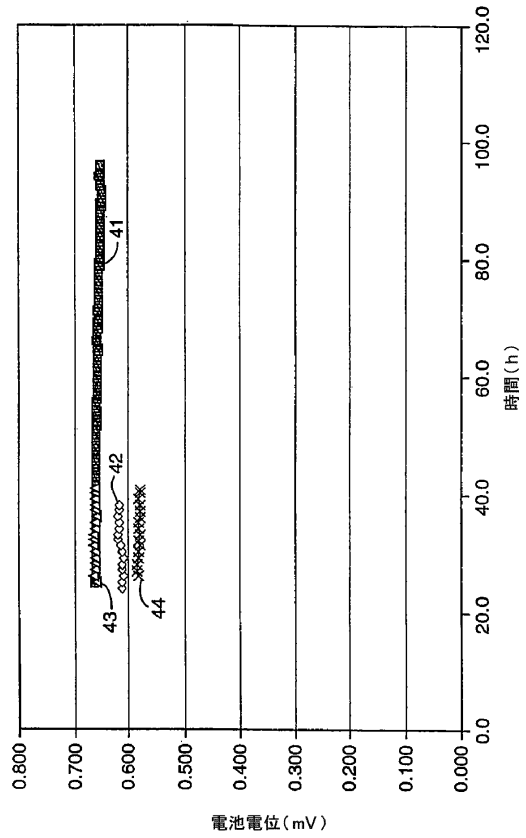


FIG. 9

【図 10】

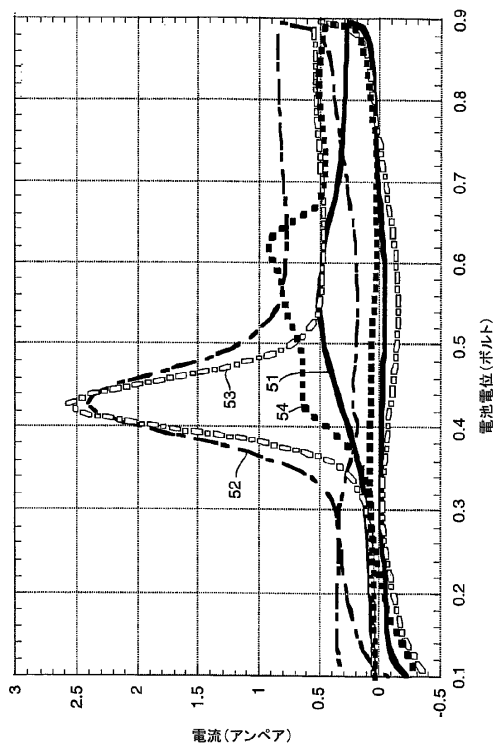


FIG. 10

【図 11】

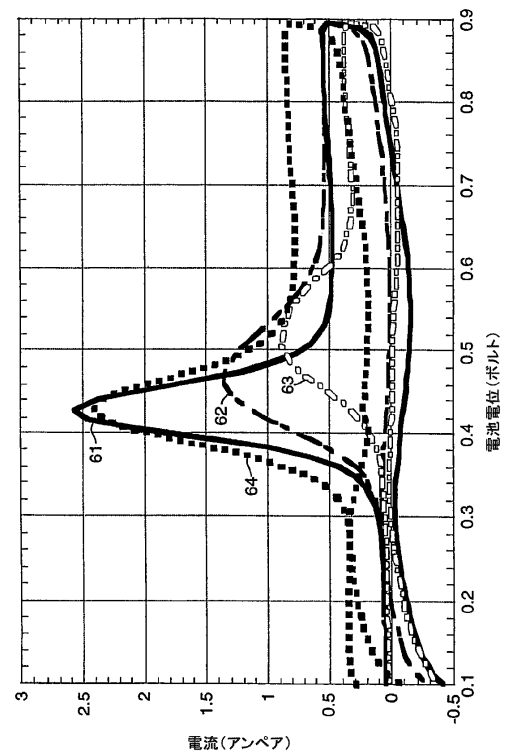
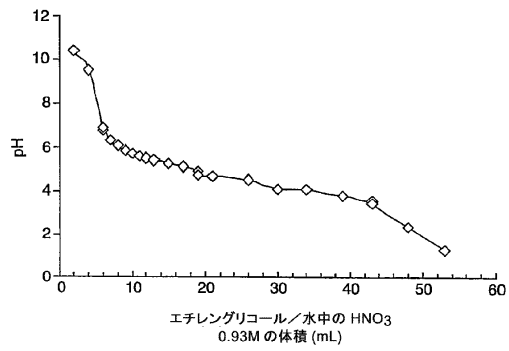


FIG. 11

【図 12】

**FIG. 12**

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M 4/88 (2006.01)	H 0 1 M 4/88	K	
H 0 1 M 4/92 (2006.01)	H 0 1 M 4/92		
H 0 1 M 8/10 (2006.01)	H 0 1 M 8/10		

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 マオ, シェイン エス.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー. オー. ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 マオ, グオピン

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 2 1 2 7 0 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 5 0 9 1 8 (J P , A)

特開平 1 0 - 0 0 3 9 2 9 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 1 4 6 2 3 5 (J P , A)

特表 2 0 0 1 - 5 2 5 2 4 7 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 2 3 1 2 5 7 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 0 1 3 1 0 5 (J P , A)

特開平 0 5 - 2 6 1 2 8 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01J21/00-38/74

H01M4/86-4/98