

(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2010-526757

(P2010-526757A)

(43) 公表日 平成22年8月5日(2010.8.5)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
C O 1 B	31/02	(2006.01)	C O 1 B	31/02	1 O 1 A	4 G 1 4 6
H O 1 M	4/96	(2006.01)	H O 1 M	4/96	M	4 K O 3 O
H O 1 M	8/10	(2006.01)	H O 1 M	8/10		5 H O 1 8
C 2 3 C	16/32	(2006.01)	C 2 3 C	16/32		5 H O 2 6
			C O 1 B	31/02	1 O 1 F	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)						

(21) 出願番号 特願2010-507508 (P2010-507508)
 (86) (22) 出願日 平成20年4月18日 (2008.4.18)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年11月9日 (2009.11.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/060732
 (87) 国際公開番号 W02008/140893
 (87) 国際公開日 平成20年11月20日 (2008.11.20)
 (31) 優先権主張番号 11/747,606
 (32) 優先日 平成19年5月11日 (2007.5.11)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049
 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, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (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 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微小孔性炭素触媒担持材料

(57) 【要約】

微小孔性炭素触媒担持材料が、0.1～10ナノメートルの平均孔径を有し、かつ1マイクロメートルを超える孔を実質的に含まない、微小孔性炭素骨格層と、微小孔性炭素骨格層上又は微小孔性炭素骨格層内の複数の触媒粒子とを含む。

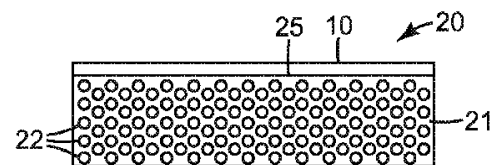


FIG. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微小孔性炭素触媒担持材料であって、

0.1～10ナノメートルの平均孔径を有し、かつ1マイクロメートルを超える孔を実質的に含まない、微小孔性炭素骨格と、

前記微小孔性炭素骨格上又は前記微小孔性炭素骨格内の複数の触媒粒子と、
を含んでなる、微小孔性炭素触媒担持材料。

【請求項 2】

前記微小孔性炭素骨格が、1～10ナノメートルの平均孔径を有し、かつ100ナノメートルを超える孔を実質的に含まない、請求項1に記載の微小孔性炭素触媒担持材料。

10

【請求項 3】

微小孔性炭素骨格層が、炭素から本質的になる、請求項1に記載の微小孔性炭素触媒担持材料。

【請求項 4】

前記微小孔性炭素骨格層が、10%以上の気孔率を有する、請求項1に記載の微小孔性炭素触媒担持材料。

【請求項 5】

前記微小孔性炭素骨格層が、疎水性である、請求項1に記載の微小孔性炭素触媒担持材料。

【請求項 6】

前記微小孔性炭素骨格層が、0.1～10マイクロメートルの範囲の厚さを有する層を形成し、そして前記触媒が、前記微小孔性炭素骨格層上又は前記微小孔性炭素骨格層内に配置されており、そして前記微小孔性炭素骨格層が、1～10ナノメートルの平均孔径を有し、かつ100ナノメートルを超える孔を実質的に含まない、請求項1に記載の微小孔性炭素触媒担持材料。

20

【請求項 7】

前記触媒粒子が、酸素還元性である、請求項1に記載の微小孔性炭素触媒担持材料。

【請求項 8】

燃料電池ガス拡散層であって、

炭素繊維基板層と、

前記炭素繊維基板層に隣接した微小孔性炭素骨格層と、

前記微小孔性炭素骨格層は、0.1～10ナノメートルの平均孔径を有し、かつ100ナノメートルを超える孔を実質的に含まない、

前記微小孔性炭素骨格層上又は前記微小孔性炭素骨格層内の複数の触媒粒子と、
を含んでなる、拡散層。

30

【請求項 9】

前記微小孔性炭素骨格層が、疎水性である、請求項8に記載の燃料電池ガス拡散層。

【請求項 10】

前記炭素繊維基板層上に配置されたカーボンナノチューブを更に含み、そして前記微小孔性炭素骨格層が、前記ナノチューブ上に配置されている、請求項8に記載の燃料電池ガス拡散層。

40

【請求項 11】

前記微小孔性炭素骨格層が、30%以上の気孔率を有する、請求項8に記載の燃料電池ガス拡散層。

【請求項 12】

前記触媒粒子が、酸素還元性である、請求項8に記載の燃料電池ガス拡散層。

【請求項 13】

燃料電池であって、

第1の表面を有する電解質膜と、

前記第1の表面上に配置された燃料電池ガス拡散層と、

50

前記燃料電池ガス拡散層は、

炭素繊維基板層と、

前記炭素繊維基板層に隣接した微小孔性炭素骨格層と、

前記微小孔性炭素骨格層は、0.1～10ナノメートルの平均孔径を有し、かつ100ナノメートルを超える孔を実質的に含まない、

前記微小孔性炭素骨格層上又は前記微小孔性炭素骨格層内の複数の触媒粒子と、を含む、

を含んでなり、

少なくとも選択された触媒粒子が、前記第1の表面と接触している、燃料電池。

【請求項14】

10

前記微小孔性炭素骨格層が、疎水性である、請求項13に記載の燃料電池。

【請求項15】

前記炭素繊維基板層上に配置されたカーボンナノチューブを更に含み、そして前記微小孔性炭素骨格層が、ナノチューブ上に配置されている、請求項13に記載の燃料電池。

【請求項16】

前記触媒粒子が、酸素還元性である、請求項13に記載の燃料電池。

【請求項17】

燃料電池ガス拡散層を形成させる方法であって、

炭化水素ガスから炭化水素プラズマを生成させる工程と、

炭素繊維基板層に隣接して前記炭化水素プラズマを蒸着して、炭化水素層を形成させる工程と、

20

前記炭化水素層を加熱し、そして水素の少なくとも一部分を除去して、1～10ナノメートルの平均孔径を有し、かつ100ナノメートルを超える孔を実質的に含まない微小孔性炭素骨格層を形成させる工程と、

を含んでなり、

複数の触媒粒子が、前記微小孔性炭素骨格層上又は前記微小孔性炭素骨格層内にある、方法。

【請求項18】

前記生成させる工程が、(C₁～C₁₀)アルカン炭化水素ガス、(C₁～C₁₀)アルケン炭化水素ガス、又は(C₁～C₁₀)アルキン炭化水素ガスから炭化水素プラズマを生成させることを含む、請求項17に記載の方法。

30

【請求項19】

前記加熱する工程が、不活性雰囲気中で又は還元性雰囲気中で前記炭化水素層を加熱する工程、及び前記水素の少なくとも一部分を除去して、疎水性微小孔性炭素骨格層を形成させる工程を含む、請求項17に記載の方法。

【請求項20】

前記加熱する工程が、酸化雰囲気中で前記炭化水素層を加熱する工程、及び前記水素の少なくとも一部分を除去して、疎水性微小孔性炭素骨格層を形成させる工程を含む、請求項17に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

(連邦政府支援研究又は開発に関する陳述)

本発明は、エネルギー省によって認定された共同契約DE-FC36-03GO13106の下で、米国政府支持を受けて実施された。米国政府は、本発明に一定の権利を有する。

【0002】

(発明の分野)

本開示は、微小孔性炭素触媒担持材料と、それを含む燃料電池拡散層と、それを含む燃料電池とを対象とする。

50

【背景技術】

【0003】

燃料電池は、水素などの燃料と酸素などの酸化剤との、触媒される組合せによって使用可能な電気を生成する電気化学的デバイスである。従来のパワープラントとは対照的に、燃料電池は、燃焼を用いない。そのため、燃料電池は有害排出物をほとんど発生しない。燃料電池は、水素燃料及び酸素を直接に電気に変換し、内燃機関発電機と比較してより高い効率において稼動することができる。

【0004】

燃料電池、例えばプロトン交換膜（PEM）燃料電池は、しばしば、一对の触媒層の間に配置された電解質膜により形成された膜／電極接合体（MEA）を具備し、触媒層は一对のガス拡散層の間に対応して配置される。電解質膜のそれぞれの側面は、アノード部分及びカソード部分と呼ばれる。典型的なプロトン交換膜燃料電池では、水素燃料はアノード部分に導入され、ここで、水素が反応しプロトンと電子に分離する。電解質膜は、プロトンをカソード部分まで運ぶ一方、電子の流れが外部回路を介してカソード部分まで移動するようにさせて電力を提供する。酸素がカソード部分に導入されてプロトン及び電子と反応し、水及び熱を生じる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示は、微小孔性炭素触媒担持材料と、それを含む燃料電池拡散層と、それを含む燃料電池とを対象とする。第1の実施形態では、微小孔性炭素触媒担持材料が、0.1～10ナノメートルの平均孔径を有し、かつ1マイクロメートルを超える孔を実質的に含まない、微小孔性炭素骨格と、微小孔性炭素骨格上又は微小孔性炭素骨格内の複数の触媒粒子とを含む。

【0006】

他の実施形態では、燃料電池ガス拡散層が、炭素繊維基板層と、炭素繊維基板層に隣接した微小孔性炭素骨格層とを含んでおり、複数の触媒粒子が、微小孔性炭素骨格層上又は微小孔性炭素骨格層内にある。微小孔性炭素骨格層が、0.1～10ナノメートルの平均孔径を有し、かつ100ナノメートルを超える孔を実質的に含まない。

【0007】

他の実施形態では、燃料電池が、第1の表面を有する電解質膜と、第1の表面上に配置された燃料電池ガス拡散層とを含む。燃料電池ガス拡散層が、炭素繊維基板層と、炭素繊維基板層に隣接した微小孔性炭素骨格層とを含んでおり、複数の触媒粒子が、微小孔性炭素骨格層上又は微小孔性炭素骨格層内にある。微小孔性炭素骨格層が、0.1～10ナノメートルの平均孔径を有し、かつ100ナノメートルを超える孔を実質的に含まない。少なくとも選択された触媒粒子は、第1の表面と接触している。

【0008】

他の実施形態では、燃料電池ガス拡散層を形成させる方法は、炭化水素ガスから炭化水素プラズマを生成させる工程と、炭素繊維基板層に隣接して炭化水素プラズマを蒸着して、炭化水素層を形成させる工程と、炭化水素層を加熱し、そして水素の少なくとも一部分を除去して、1～10ナノメートルの平均孔径を有し、かつ100ナノメートルを超える孔を実質的に含まない微小孔性炭素骨格層を形成させる工程とを含む。複数の触媒粒子が、微小孔性炭素骨格層上又は微小孔性炭素骨格層内にある。

【図面の簡単な説明】

【0009】

添付図面と併せて以下の本発明の様々な実施形態の「発明を実施するための形態」を検討することにより、本発明をより完全に理解することができる。

【図1】燃料電池の一例の概略断面図。

【図2】微小孔性炭素触媒担持材料の一例の概略断面図。

【図3】燃料電池ガス拡散層の一例の概略断面図。

10

20

30

40

50

【図4】諸実施例による燃料電池の結果のグラフ。

【図5】諸実施例による燃料電池の結果のグラフ。

【図6】諸実施例によるACインピーダンスの結果のグラフ。

【0010】

図面は、必ずしも一定の比率の縮尺ではない。図中で用いられる類似の数字は、類似の構成要素を示す。しかし、所与の図中の構成要素を指す数字の使用は、同一数字でラベル付けされた別の図中の構成要素を限定するものではないことは理解されよう。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下の記述において、本明細書の一部を構成する添付の図面を参照し、いくつかの特定の実施形態を実例として示す。本発明の範囲又は趣旨を逸脱せずに、その他の実施形態が考えられ、実施され得ることを理解すべきである。したがって、以下の「発明を実施するための形態」は、限定する意味で理解すべきではない。

【0012】

本発明で使用する全ての科学用語及び専門用語は、特に指示がない限り、当該技術分野において一般的に使用される意味を有する。本明細書にて供給される定義は、本明細書でしばしば使用される特定の用語の理解を促進しようとするものであり、本開示の範囲を限定するものではない。

【0013】

他に指示がない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用される特徴サイズ、量、物理特性を表わす数字は全て、どの場合においても用語「約」によって修飾されるものとして理解されるべきである。それ故に、そうでないことが示されない限り、前述の明細書及び添付の特許請求の範囲で示される数値パラメータは、当業者が本明細書で開示される教示内容を用いて、目標対象とする所望の特性に応じて、変化し得る近似値である。

【0014】

端点による数値範囲の詳述には、その範囲内に組み入れられる全ての数が包含され（例えば1～5には、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5が包含される）並びにその範囲内のあらゆる範囲が包含される。

【0015】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用されるとき、単数形「ある（a及びan）」及び「その（the）」は、その内容が特に明確に指示しない限り、複数の指示対象を有する実施形態を包含する。本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用するとき、その内容について別段の明確な指示がない限り、「又は」という用語は概して、「及び／又は」を包含している意味で用いられている。

【0016】

用語「孔性」は、材料に関連して使用するとき、材料が、その体積全体にわたって連結した孔の網状構造（例えば、開口部、間隙空間、又は他のチャネルであってもよい）を含むことを意味する。

【0017】

孔に関して使用するとき、用語「サイズ」は、円形断面を有する孔の孔直径、又は、非円形断面を有する孔をまたいで描くことのできる最長断面弦の長さを意味する。

【0018】

用語「微小孔性」は、材料に関して使用されるとき、材料が孔性であり、平均孔径が約0.1～100ナノメートルであることを意味する。

【0019】

用語「非晶質」は、X線回折ピークがない、又はX線回折ピークがわずかである、実質的に無秩序に配列した非結晶性物質を意味する。

【0020】

用語「プラズマ」は、電子、イオン、中性分子、フリーラジカル、並びにその他励起状態の原子及び分子を含めた反応種を含む、部分的にイオン化されたガス状又は液状物質を

10

20

30

40

50

意味する。可視光線及びその他放射線は、典型的には、種々励起状態より、より低いすなわち基底状態になったプラズマ緩和状態に含まれる種であるプラズマから放出される。

【0021】

用語「炭化水素」は、元素である炭素及び水素からなる有機物を指す。

【0022】

用語「触媒」は、それ自体は消費されることも化学変化を起こすこともなく、化学反応の速度に影響を与える任意の物質を指す。

【0023】

用語「Xを超える孔を実質的に含まない」は、Xを超える孔径を有する孔の数が0.1%未満若しくは0.05%未満、又は0.01%未満であることを指す。

10

【0024】

本開示は、微小孔性炭素触媒担持材料と、それを含む燃料電池拡散層と、それを含む燃料電池とを対象とする。微小孔性炭素触媒担持材料は、制御された孔径を有する。具体的には、本開示は、0.1~10ナノメートルの平均孔径を有し、かつ1マイクロメートルを超える又は100ナノメートル未満の孔を実質的に含まない、微小孔性炭素骨格層と、ガス拡散層とを有する、微小孔性炭素触媒担持材料、ならびにこれらの材料から形成される燃料電池物品を対象とする。これらの炭素骨格は、プラズマ気相からランダム共有結合網状構造の炭化水素フィルムをプラズマ蒸着させ、次いで、炭化水素薄層フィルムを加熱（すなわち、アニーリング）して、架橋した網状構造又は炭素骨格から水素を追い出すことによって、調製される。共有結合網状構造の密度は蒸着中に正確に調節でき、これにより、生じる炭素骨格の孔径とその分布を正確に制御することができる。ゆえに、触媒反応に利用可能な気孔率及び表面積を、最適な燃料電池動作のために、制御し、設計することができる。更に、得られる炭素骨格層は、望むなら、疎水性とすることも親水性とすることもできる。本発明はそれだけには限定されないが、下記で提示する実施例の考察を通じて本発明の様々な態様の理解が得られるはずである。

20

【0025】

図1は、燃料電池58の一例の概略断面図である。ここに示される燃料電池又はプロトン交換膜燃料電池は、外部電気回路60とともに使用されている膜電極接合体(MEA)を含む。燃料電池は、水素などの燃料と酸素などの酸化剤との触媒された混合物によって使用可能な電気を生み出す電気化学電池である。典型的なMEAとしては、固体電解質として機能するポリマー電解質膜66（イオン導電性膜(ICM)としても知られる）が挙げられる。ポリマー電解質膜66の一方の面は、アノード電極層62と接触しており、反対側の面は、カソード電極層64と接触している。各電極層は、しばしば金属を含む、電気化学触媒68、10を含む。ガス拡散層72、70(GDL)は、アノード及びカソード電極材料へ、またこれらの材料からのガス輸送を促進し、電流を通す。

30

【0026】

典型的な燃料電池では、プロトンは、水素酸化によってアノード62において形成され、ポリマー電解質膜66を横切ってカソード64へと輸送されて酸素と反応して、電極を接続している外部回路60内に電流を流す。またGDLは、流体輸送層(FTL)又はディフューザ/集電体(DCC)と呼ばれる場合もある。

40

【0027】

MEA 58の動作中、水素燃料 H_2 は、アノード部分62においてガス拡散層70に導入される。MEA 58は、代替的に、メタノール、エタノール、ギ酸、及び改質ガスなど、他の燃料源を使用してもよい。燃料は、ガス拡散層70を通り抜け、アノード触媒層68を通り過ぎる。アノード触媒層68において、燃料は、水素イオン H^+ と電子 e^- とに分離される。電解質膜66は、水素イオンだけを通過させて、触媒層10及びガス拡散層72に到達させる。電子は、一般に、電解質膜66を通り抜けることができない。したがって、電子は、電流の形態で外部電気回路60内を流れる。この流れは、電動モータなどの電気負荷に給電すること、又は充電式電池などのエネルギー蓄積装置に向けることもできる。

50

【0028】

酸素 O_2 （酸素ガス又は空気中の酸素）は、カソード部分64においてガス拡散層72に導入される。酸素は、ガス拡散層72を通り抜け、触媒層10を通り過ぎる。触媒層10において、酸素、水素イオン、及び電子が結び付いて、水 H_2O と熱とを生成する。前述のように、触媒層10は、MEA 58の効率を増大させる、酸素を還元する良好な触媒活性を示す。

【0029】

各電極上の触媒部位では、GDLが、電気伝導経路と、水素、酸素、及び水などの反応物質及び生成流体のための通路との両方を提供する。多くの実施形態では、生成される水を電極の触媒部位から運び去るのを改善し、「フラッディング(flooding)」を防ぐために、疎水性GDL材料が好ましい。

10

【0030】

好適ないずれかのGDL材料を使用してもよい。多くの実施形態では、GDLには、炭素繊維のシート又はロールの良好な材料が含まれる。これらの実施形態では、GDLは、織布又は不織布炭素繊維構成体から選択される炭素繊維構成体である。代表的な市販の炭素繊維構成体としては、Toray（商標）カーボンペーパー（Carbon Paper）、Spectra Carb（商標）カーボンペーパー、Zoltek（商標）カーボクロス（Carbon Cloth）、AvCarb（商標）P50炭素繊維紙などが挙げられる。一部の実施形態では、GDLは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）など、フルオロポリマーの分散体などの疎水化処理によってコーティング又は含浸される。厚さ0.5〜5ミクロンの微小孔性炭素骨格層を、炭素繊維構成体又はシート的一方又は両方の主要表面上に設けることができる（後述する）。一部の実施形態では、カーボンナノチューブの層を、微小孔性炭素骨格層と炭素繊維構成体又はシートとの間に設けることができる。

20

【0031】

電解質膜66は、好適ないずれかのイオン導電性膜であってもよい。電解質膜66に好適な材料の例としては、テトラフルオロエチレンと1種類以上のフッ素化酸官能性モノマーとのコポリマー等の酸官能性フルオロポリマー類が挙げられる。好適な市販材料の例としては、デラウェア州ウィルミントン（Wilmington）のデュポン・ケミカルズ（DuPont Chemicals）の商品名「NAFION」のフルオロポリマーが挙げられる。

【0032】

図2は、微小孔性炭素触媒担持材料20の一例の概略断面図である。微小孔性炭素触媒担持材料20は、微小孔性炭素骨格層21と、微小孔性炭素骨格層21上又は微小孔性炭素骨格層21内の複数の触媒粒子10とを含む。多くの実施形態では、微小孔性炭素骨格層21は、炭素から本質的になる（例えば、炭素が90原子%を超える、又は炭素が95原子%を超える、又は炭素が99原子%を超える）。

30

【0033】

複数の触媒粒子10は、いずれかの有用な触媒材料とすることができる。多くの実施形態では、触媒粒子10は、酸素還元性であり、燃料電池内においてカソード触媒材料として有用である。一実施形態では、触媒10としては、白金、ルテニウム、オスミウム、白金-ルテニウム合金、白金-オスミウム合金、白金-パラジウム合金、及び白金-M合金（Mは、Ga、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、及びこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つの遷移元素）から選択される1つ以上の触媒材料が挙げられ、他の実施形態では、白金、ルテニウム、オスミウム、白金-ルテニウム合金、白金-オスミウム合金、白金-パラジウム合金、白金-コバルト合金、及び白金-ニッケル合金から選択される1つ以上の触媒材料が挙げられ、他の実施形態では、三元合金、例えば、白金-コバルト-マンガン、又は白金-ニッケル-鉄が有用である。また、望むなら、非貴金属触媒を使用することもできる。

40

【0034】

複数の触媒粒子10は、微小孔性炭素骨格層21の表面25上に、又は表面25に隣接して、触媒層を形成させることができる。一部の実施形態では、複数の触媒粒子10は、

50

微小孔性炭素骨格層 2 1 の表面 2 5 と電解質膜 6 6 との間に位置決めされた触媒層を形成させる。一部の実施形態では、複数の触媒粒子 1 0 は、微小孔性炭素骨格層 2 1 上及び微小孔性炭素骨格層 2 1 内に配置される。一部の実施形態では、少なくとも選択された触媒粒子 1 0 は、微小孔性炭素骨格層 2 1 の形成、又は微小孔性炭素骨格層 2 1 を形成するために使用される炭化水素層（後述）の形成時に、微小孔性炭素骨格層 2 1 内に配置される。一部の実施形態では、少なくとも選択された触媒粒子 1 0 は、微小孔性炭素骨格層 2 1 の形成後に、微小孔性炭素骨格層 2 1 上に配置される。これらの実施形態では、触媒粒子 1 0 は、既知の蒸着技術などを介して、微小孔性炭素骨格層 2 1 上に配置することができる。

【0035】

10

微小孔性炭素骨格層 2 1 は、複数の孔 2 2 を画定する。孔 2 2 は、0.1～10 ナノメートルの平均孔径を有しており、微小孔性炭素骨格層 2 1 は、1 マイクロメートルを超える孔を実質的に含まない。多くの実施形態では、孔 2 2 は、0.1～10 ナノメートルの平均孔径を有しており、微小孔性炭素骨格層 2 1 は、100 ナノメートルを超える孔を実質的に含まない。

【0036】

微小孔性炭素骨格層 2 1 は、微小孔性炭素骨格層 2 1 がどのように形成されたか（後述）に応じて、10%以上、又は30%以上、又は50%以上の気孔率を有する。一部の実施形態では、微小孔性炭素骨格層 2 1 は、可視光スペクトルにわたって光学的に透明であり、又は、電磁スペクトルの400～800 nm 領域において、1未満、若しくは0.5未満、若しくは0.1未満の有効吸光係数を有する。

20

【0037】

微小孔性炭素骨格層 2 1 は、いくつもの望ましい特徴を有する。この材料は、高い気孔率を有し（例えば、10%超、又は30%超、又は50%超）、一様な小さい孔径を有し（例えば、100 ナノメートル未満、又は10 ナノメートル未満）、高表面積を有し（例えば、100 m²/g 超、又は500 m²/g 超）、不活性であり（例えば、溶媒、酸、塩基耐性があり、抽出可能物を含まない）、精密に調整可能なフィルム厚さを提供し、高い熱安定性を提供し、生体適合性があり、電気伝導性である。

【0038】

微小孔性炭素触媒担持材料 2 0 又は微小孔性炭素骨格層 2 1 は、炭化水素プラズマから形成される。多くの実施形態において、プラズマは実質的に炭化水素物質のみから生成される。炭化水素プラズマは炭化水素ガスから生成される。いくつかの実施形態では、炭化水素層は、50 原子%超の炭素と、50 原子%未満の水素を有する。更なる実施形態では、炭化水素層は、50 原子%超の炭素と、残部の原子%の水素を有する。これら原子パーセントを、燃焼分析により決定できる。

30

【0039】

炭化水素ガスは、任意の有用な炭化水素から任意に生成できる。炭化水素の例としては、例えば、10 までの炭素原子を有する直鎖又は分鎖アルカン炭化水素、アルケン炭化水素、アルキン炭化水素、及び環状炭化水素が挙げられるが、これらに限定されない。好適な炭化水素として、(C₁～C₁₀) アルカン炭化水素ガス、(C₂～C₁₀) アルケン炭化水素ガス、又は(C₂～C₁₀) アルキン炭化水素ガスが挙げられる。いくつかの実施形態では、炭化水素ガスは、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、エチレン、プロピレン、アセチレン、及びブタジエンである。特定の実施形態では、炭化水素ガスはブタン又はブタジエンである。

40

【0040】

非晶質炭化水素層が、炭化水素プラズマによって生成される。次いで、非晶質炭化水素層は、水素を除去するためにアニーリングされて、微小孔性炭素骨格層を生成する。多くの実施形態では、炭化水素層内のほぼすべての水素が除去されて、微小孔性炭素骨格層を形成する。

【0041】

50

炭素蒸着物の結晶化度及び結合の性質は、蒸着物の物理的及び化学的特性を決定する。X線回折で確認すると、ダイヤモンドが結晶性であるのに対し、本明細書に記載される非晶質炭化水素フィルムは非結晶性非晶質物質である。ダイヤモンドが本質的に純粋な炭素であるのに対し、これら非晶質炭化水素フィルムは、本質的に炭素と水素を含有する。ダイヤモンドは、周囲気圧で、いずれの物質の中でも最も高い充填密度又はグラム原子密度（GAD）を有する。そのGADは、 0.28 グラム原子/ccである。これら非晶質ダイヤモンド様フィルムのGADは、約 $0.20 \sim 0.28$ グラム原子/ccである。対照的に、グラファイトのGADは、 0.18 グラム原子/ccである。ダイヤモンドは、水素の原子分率がゼロであるが、これらの非晶質炭化水素フィルムは、水素の原子分率が $0.2 \sim 0.8$ の範囲である。グラム原子密度は、材料の重量及び厚さの測定値から計算される。「グラム原子」は、グラムで表される、材料の原子量を指す。

10

【0042】

非晶質炭化水素層から水素を除去することで、炭素骨格で画定される孔、すなわち空隙ができる。これら非晶質炭化水素層のGADはダイヤモンドのGADに近似することが可能であるため、孔径を、非常に小さくかつ制御可能（例えば、平均 $0.1 \sim 10$ ナノメートルで、すべての孔が実質的に 1 マイクロメートル未満又は 100 ナノメートル未満）に設計できる。

【0043】

多くの実施形態において、プラズマ蒸着システムには、 1 つ又は両方が無線周波数（RF）で駆動する電極、及び接地反応チャンバが含まれる。基材は電極の近傍に定置され、イオンシースが駆動電極の周囲に生成されてイオンシース全体に大きな電界ができる。プラズマは電力供給装置（約 0.001 Hz $\sim$ 約 100 MHzの範囲内の周波数で作動するRF発生装置）により生成され、維持される。効率的な電力結合（すなわち、反射電力が入射電力のごく一部である場合）を得るために、 2 種の可変コンデンサとインダクタを含む整合伝送網により、プラズマ負荷のインピーダンスを電力供給装置に整合させることができる。多くの実施形態において、基材は負のバイアス電圧又は負の自己バイアス電圧を有し、この電圧は直流（DC）から得られる。

20

【0044】

簡潔に言えば、接地反応チャンバが部分的に真空排気され、高周波電力が 2 つの電極のうちの 1 つに加えられる。炭化水素源は電極の間に導入され、電極の近傍に反応種を含む炭化水素プラズマを生成し、更に少なくとも 1 つの電極に近接するイオンシースも生成させる。電極の近傍にあるイオンシース内で、基材は反応種に暴露され、基材上に炭化水素層が生成される。

30

【0045】

減圧（気圧に対して）及び制御環境下で蒸着が起こる。炭素含有ガスに電界を印加することにより、反応チャンバ内に炭化水素プラズマが作り出される。上面に炭化水素フィルムが蒸着される基材は、通常は、反応装置内の槽又は容器に収容される。炭化水素フィルムの蒸着は、圧力、電力、ガス濃度、ガスの種類、電極の相対的なサイズなどを含めた条件に応じて、約 1 ナノメートル毎秒（nm/秒） $\sim$ 約 100 nm/秒（約 10 オングストローム毎秒 $\sim$ 約 1000 オングストローム毎秒）の範囲の速度で起こりうる。一般に、蒸着速度は、電力、圧力、及びガス濃度の増加とともに増大するが、速度は、上限に近づくことになる。

40

【0046】

炭化水素プラズマ中の炭化水素種は、基材表面上で反応して共有結合を生成し、基材の表面上に非晶質炭化水素フィルムを生成させる。炭化水素フィルムへの蒸着を起こす条件に維持できる真空排気可能なチャンバ内の槽又は容器内に、基材を保持できる。すなわち、このチャンバは、なかでも、圧力、様々な不活性及び反応性炭化水素気体流、駆動電極に供給される電圧、イオンシース全体の電界強度、反応炭化水素種を含む炭化水素プラズマの生成、イオン衝撃の強度並びに炭化水素フィルムの炭化水素反応種からの蒸着速度の制御を可能にする環境を提供する。

50

【0047】

蒸着プロセスの前に、所要の程度までチャンバを真空排気し、空気及び任意の不純物を除去する。不活性ガス（アルゴンなど）をチャンバ内に通気し、圧力を変えてよい。基材をチャンバ内に定置し、チャンバを真空排気すると、炭化水素及び任意に追加的な成分を蒸着できる基材がチャンバ内に導入され、電界を印加すると、非晶質炭化水素フィルムを蒸着する炭化水素プラズマを生成させる。炭化水素フィルム蒸着の圧力及び温度（典型的には約0.13パスカル（Pa）～約133Pa（0.001～1.0トル）（本明細書で示されるすべての圧力はゲージ圧である）、摂氏50度未満）において、炭化水素は蒸気状態である。

【0048】

電極は、同じ寸法でも異なった寸法でもよい。電極が異なった寸法である場合、小さい方の電極はより大きいイオンシースを持つ（接地電極又は駆動電極を問わず）。この種の構成は、「非対称」平行板リアクタと呼ばれる。非対照的構成により、小さい方の電極周囲のイオンシース全体に、より高い電位が生じる。電極表面積比は、2：1～4：1、又は3：1～4：1とすることができる。より小さな電極上のイオンシースは、比が増大するにつれて増大することになるが、比4：1を超えると、それ以上の利益がほとんど達成されなくなる。反応チャンバ自体は、電極として作用することができる。1つの構成では、駆動電極の2～3倍の表面積を有する接地反応チャンバ内に、駆動電極を備える。

【0049】

RF発生されたプラズマ内で、エネルギーは電子を通じてプラズマへと結合する。プラズマは、電極間の電荷キャリアとして作用する。プラズマは、反応チャンバ全体に充満でき、典型的に着色した雲として目に見える。イオンシースは、1つ又は両方の電極周囲の暗い領域として現れる。RFエネルギーを用いる平行プレート反応装置では、加えられる周波数は、好ましくは約0.001メガヘルツ（MHz）～約100MHzの範囲であり、好ましくは約13.56MHz、又はこの任意の整数倍の値である。このRF電力は、チャンバ内で炭化水素ガスからプラズマを発生させる。RF電源は、電力供給装置と伝送回路及びプラズマ負荷とのインピーダンス（RF電力に効果的に結合するように、通常は約50オームである）を整合させるよう働く回路を介して、駆動電極に接続された13.56MHz発振器などのRF発生装置であることができる。したがって、これは整合伝送網と呼ばれる。

【0050】

電極周囲のイオンシースは、プラズマに対して電極の負の自己バイアスをもたらす。非対照的構成では、負の自己バイアス電圧は大きい方の電極において無視できるものであり、小さい方の電極における負のバイアスは、典型的には100～2000ボルトの範囲である。

【0051】

平面の基材において、平行プレート反応装置中で、接地電極よりも小さく作られている駆動電極と直接接触するように基材を配置することにより、高密度のダイヤモンド様薄膜の蒸着を達成できる。この場合、駆動電極と基材との間の容量結合のため、基材は電極として作用することになる。

【0052】

プラズマ蒸着された非晶質炭化水素フィルムの加熱条件の選択によって、得られる微小孔性炭素骨格層21の調整が可能となる。例えば、得られる微小孔性炭素骨格層21は、選択された加熱条件に応じて、疎水性領域若しくは親水性領域のいずれか、又は疎水性領域と親水性領域との組合せとなり得る。いくつかの実施形態では、疎水性の微小孔性炭素骨格層21は、プラズマ蒸着非晶質炭化水素フィルムを不活性（又は還元）媒体及び／又は大気圧より低い圧力中で加熱することによって生成されることができる。他の実施形態では、親水性の微小孔性炭素骨格層21は、プラズマ蒸着非晶質炭化水素フィルムを大気圧若しくはより大きな圧力の空気、酸素又は蒸気のような酸化性媒体中で加熱することによって生成されることができる。いくつかの実施形態では、微小孔性炭素骨格層21は、

10

20

30

40

50

プラズマ蒸着非晶質炭化水素フィルムを、所望によりアンモニア媒体中で加熱することによって生成されることができる。

【0053】

図3は、燃料電池ガス拡散層72又は70の概略断面図である。燃料電池ガス拡散層72又は70は、炭素繊維基板層73に隣接して配置された、前述の微小孔性炭素触媒担持材料20を含む。微小孔性炭素触媒担持材料20及び微小孔性炭素骨格層21は、例えば、0.1～10マイクロメートル～1～5マイクロメートルなど、いかなる有用な厚さも有することができる。

【0054】

図1に関して記載したように、燃料電池ガス拡散層72は、電解質膜66の第1の表面上に配置される。燃料電池ガス拡散層72は、炭素繊維基板層73と、炭素繊維基板層73に隣接した微小孔性炭素骨格層21（図2参照）と、微小孔性炭素骨格層21上又は微小孔性炭素骨格層21内の複数の触媒粒子10とを含む。多くの実施形態では、少なくとも選択された触媒粒子10は、第1の表面と接触している。

【0055】

いずれかの好適な炭素繊維基板構成体を使用してもよい。代表的な炭素繊維基板については、以上で記載した。多くの実施形態では、炭素繊維基板は、30～400マイクロメートル、又は100～250マイクロメートル、又は150～200マイクロメートルの平均厚さを有する。

【0056】

一部の実施形態では、カーボンナノチューブの層は、炭素繊維基板上に配置又は形成され、次いで、微小孔性炭素触媒担持材料は、カーボンナノチューブの層上に配置又は形成される。カーボンナノチューブの層は、例えば、1～25マイクロメートル、又は1～15マイクロメートルなど、いかなる有用な厚さにもすることができる。微小孔性炭素触媒担持材料の層は、例えば、0.1～10マイクロメートル、又は0.1～5マイクロメートルなど、いかなる有用な厚さにもすることができる。

【実施例】

【0057】

本明細書に記載のプラズマ蒸着層を、以下のシステムを使用して蒸着した：

MARCIプラズマシステム：このビルトシステムを、ドライポンプステーション（エドワーズ（Edwards）ルーツポンプEH1200及びiQDP80ドライメカニカルポンプ）によって補強されたターボ分子ポンプ（バルザース（Balzers）モデルTPH2000）でポンプ処理した。気体流率は、MKSデジタル流量調節器によって制御された。RF電力は、整合伝送網を介して3kWのRFPP電源（高度エネルギーモデル（Advanced Energy Model）RF30H）から、周波数13.56MHzで供給された。炭化水素層蒸着前のチャンバ内のベース圧力は、0.0013Pa（ 1×10^{-5} Torr）であった。基材試料は、カプトンテープで電極にテープ付けされた。

【0058】

3つの燃料電池を、異なる3つのカソードガス拡散層を用いて構築した（実施例1～3）。基本的な燃料電池を、デラウェア州ウィルミントン（Wilmington）のデュポン・ケミカル（DuPont Chemical Co.）から「NAFION 112」の商標表記で市販されている電解質膜を使用して構築した。2つの「NAFION 112」膜を、調製された（実施例1～3）カソードガス拡散層（それぞれ後述する）とアノード触媒層との間に置いた。アノード触媒層には、白金／炭素分散インクをコーティングしたカーボン紙のガス拡散層を搭載した。アノードカーボン紙ガス拡散層を、カーボン繊維紙（マサチューセッツ州ローウェル（Lowell）のバラード・マテリアル・プロダクツ（Ballard Material Products）から「AVCARB P50カーボン繊維紙（AVCARB P50 Carbon Fiber Paper）」の商標表記で市販されている）の片側にガス拡散マイクロ層をコーティングすることによって製作した。アノード触媒白金のローディングは、0.3ミリグラムPt／センチメートル²～0.4ミリグラムPt／センチメートル²の範囲であった。得られる燃料電池を、約

25%～約30%の圧縮で、4連サーペントイン流れ場 (quad-serpentine flow fields) を有する50センチメートル²試験電池付属品 (ニューメキシコ州アルバカーキ (Albuquerque) のフューエル・セル・テクノロジーズ (Fuel Cell Technologies) から入手可能) 内に組み立てた。

【0059】

実施例1 (比較) マサチューセッツ州ローウェル (Lowell) のフロイデンベルク・ノンウヴンズ技術部門 (Freudenberg Non-Wovens Technical Division) のフロイデンブルク (Freudenburg) カーボנקロス F C-H 2315 を、カソードガス拡散層として用いた。

【0060】

実施例2 (比較) カーボンナノチューブを備えたフロイデンブルク (Freudenburg) カーボנקロスを、カソードガス拡散層として用いた。

【0061】

カーボンナノチューブ層の合成：カーボンナノチューブは、MARC1プラズマシステムにおいて実施例1に記載のフロイデンブルク (Freudenburg) カーボנקロス上で成長させた。NiCr触媒薄層フィルムを約50オングストロームの厚さまでカーボנקロス上にスパッタした。アセチレン及びアンモニアガスを、それぞれ、125sccm及び1000sccmの流量で導入した。カーボנקロスを、それにAC電流を流すことによって加熱し、温度を摂氏750度に維持した。カーボנקロスをチャンバに対して-530ボルトにバイアスすることによって、DCプラズマグローをカーボנקロス上に重畳した。AC電流源からのDC電圧の電気的絶縁を、絶縁変圧器によって達成した。カーボンナノチューブを、約10マイクロメートルの厚さまでカーボנקロス上で成長させた。

【0062】

実施例3 カーボンナノチューブと、カーボンナノチューブ上の微小孔性炭素触媒担持体 (微小孔性炭素骨格層) とを備えたフロイデンブルク (Freudenburg) カーボנקロス (実施例2から) を、カソードガス拡散層として用いた。

【0063】

ブタジエンガスからの微小孔性炭素骨格層の合成：MARC1プラズマシステムを使用して、初めに、ブタジエン前駆体ガスからランダム共有結合網状構造炭化水素薄層フィルムを蒸着させた。このフィルムをアニーリングして、脱水素化を引き起こし、孔性炭素骨格層をもたらす。実施例2の構成体を、電力供給された電極上にテープで貼り、チャンバをそのベース圧力までポンプで減圧した。サンプルを、初めに、アルゴンプラズマ中でプライミングし、プラズマ蒸着された炭化水素フィルムの基材への付着が良好になるようにした。アルゴンプラズマプライミング条件は、以下のとおりである。

【0064】

アルゴン流量：400sccm

圧力：0.7Pa (5mTorr)

RF電力：1000ワット

DC自己バイアス電圧：-1052ボルト

処理時間：45秒

ランダム共有結合網状構造炭化水素フィルムの蒸着：アルゴンプラズマ中での実施例2の構成体のプライミング後、真空チャンバ内に1, 3-ブタジエンガスを供給することによって、炭化水素フィルムをプラズマ蒸着した。プラズマ蒸着条件は、以下のとおりである。

【0065】

1, 3-ブタジエンの流量：160sccm

処理圧力：2.7Pa (20mTorr)

RF電力：50ワット

DC自己バイアス電圧：-260～-192ボルト

蒸着時間：32分

運転の完了後、厚さ1000nmを有するプラズマ蒸着された炭化水素フィルムを、実施例2の構成体上に得た。

【0066】

炭化水素フィルムのアニーリング：プラズマ蒸着された炭化水素フィルムを、アンモニア環境中で、アンモニア流量を1000sccmに維持して、1時間にわたって摂氏590度の真空オープン内でアニーリングした。アニーリング中のチャンバ内の圧力は、850Pa（6.4Torr）であった。

【0067】

オートソープー1（Autosorb-1）（クオンタクローム・インスツルメンツ（Quantachrome Instruments））上の窒素（N₂）吸着を、槽温度-196℃（77.35°K）において相対圧力P/P₀が $7 \times 10^{-7} \sim 1$ で使用し、等温線を作成して、微小孔性炭素骨格を孔径分布について特性評価した。実験の周囲温度は、24℃（297.57°K）で、気圧は、97.77kPa（733.35mmHg）であった。このように得たデータセットを、平衡状態で炭素の円筒形孔において、サイトウーフォーリー（Saito-Foley）（SF）法及びN₂用非局所的DFTハイブリッドカーネルを用いる密度汎関数理論（DFT）法を用いて、クアンタクローム（Quantachrome）から提供N₂されるソフトウェア（オートソルブ（Autosorb）v 1.51）で解析した。2つの方法により、よく一致する孔径分布が得られた。ドビニン-アスターホフ（Dubinin-Astakhov）（DA）法及びドビニン-ラジュシケヴィッチ（Dubinin-Raduskevich）（DR）法により、同等の結果が得られた。これらの結果から、微小孔性炭素骨格層の表面積が、5～10オングストロームサイズの孔に由来する最大表面積寄与で、きわめて高い（637m²/g）ことに注目した。更に、表面積への寄与は、すべて100オングストローム未満の孔によるものである。

【0068】

結果

各実施例のカソードガス拡散層の特徴を、摂氏75度で動作している50センチメートル²燃料電池で評価した。水素を、500標準立方センチメートル/分（sccm）の流量で電池のアノード側に導入した。窒素を、500sccmの流量で電池のカソード側に導入した。アノード流及びカソード流両方の加湿は、約132%の相対湿度とした。測定は、周囲気圧で実施した。各実施例のカソードガス拡散層の表面積を、窒素を電池のカソード側に流しながら50ミリボルト毎秒でサイクリックボルタモグラムの測定することによって評価した。図4は、諸実施例による燃料電池の結果のグラフである。このグラフは、実施例1～3について電池のカソード側に窒素を流しながら50ミリボルト毎秒で取得されたサイクリックボルタモグラムの比較である。相対表面積は、窒素下で取得されるサイクリックボルタモグラムの面積を比較することによって評価することができる。表面積の結果は、次のとおりである：実施例1<実施例2<実施例3。

【0069】

カソードガス拡散層それぞれの固有活性を、電池のカソード側に酸素を流しながら、5ミリボルト毎秒でサイクリックボルタモグラムによって測定した。活性測定については、電池温度は、摂氏80度であった。水素を180sccmの流量で電池のアノード側に導入し、酸素を335sccmの流量でカソードに導入した。両方のガス流は、相対湿度約100%であった。アノード流の背圧は、約207kPa（30ポンド・パー・スクエアインチ・ゲージ）であり、カソード流の背圧は、約345kPa（50ポンド・パー・スクエアインチ・ゲージ）であった。測定は、活性について酸素下で電圧-電流曲線を記録するものであった（図5参照）。図5は、諸実施例による燃料電池の結果のグラフである。このグラフは、実施例2～3についての酸素応答の比較である。

【0070】

表面積及び活性方法では、ポテンショスタット（テネシー州オークリッジ（Oak Ridge）のソラトロン・アナリティカル（Solartron Analytical）から「SOLARTRON CELLTEST 1470」の商標表記で市販されている）と、ソフトウェアパッケー

ジ（ノースカロライナ州サザンパインズ（Southern Pines）のスクリブナー・アソシエイツ（Scribner Associates, Inc.）から「C O R W A R E」の商標表記で市販されている）とを使用した。

【0071】

交流（AC）インピーダンスを、以下の「ACインピーダンス測定」に従って実施例1～3のそれぞれについて測定して、触媒層の抵抗、並びに触媒層とポリマー電解質膜との間の耐干渉性を決定した。ACインピーダンスは、ポテンショスタットを（「ソラトロン・セルテスト（SOLARTRON CELLTEST）1470」の商標名にてソラトロン・アナリティカル（Solartron Analytical）（テネシー州オークリッジ）から市販されている）、周波数応答アナライザ（「ソーラルトロン（SOLARTRON）SI 1250」の商標名にてソラトロン・アナリティカル（Solartron Analytical）から市販されている）、とソフトウェアパッケージ（「Z P L O T」の商標名にてスクリブナー・アソシエイツ社（Scribner Associates, Inc.）（ノースカロライナ州サザンパイン）から市販されている）をともに使用して測定した。測定は、水素下で、1ヘルツ～10キロヘルツの周波数範囲で、開放電圧にて行った。電池のアノード側及びカソード側へと導入される水素気流は、それぞれ500標準立法センチメートル／分（SCCM）の流量を有した。測定は、相対湿度約132%、周囲圧力で、75℃において行った。

【0072】

図6は、実施例1～3についてACインピーダンス測定方法に従って測定されたACインピーダンス（50センチメートル²活性領域について測定される全オーム）のグラフである。ここに示されるように、実施例2は、実施例1に比べて低いインピーダンスを示す。実施例3の担持体について測定される高い表面積、及び触媒活性と同様に、これは、元のフロイデンベルク（Freudenberg）材料上にこれらのフィルムが存在することに起因すると考えられている。実施例3についての高周波及び低周波インピーダンスの両方が、実施例1及び実施例2よりも低い。

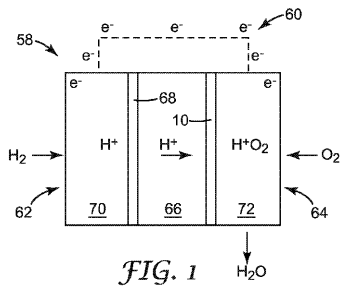
【0073】

カーボンナノチューブ及び微小孔性炭素骨格修飾された担持体の利点は、良好な触媒担持体のための主要な必要条件として修飾担持体の表面積の増大と、それに関連した、酸素還元のための修飾担持体の固有触媒活性の増大、並びにその表面で起こる電気化学反応についての修飾担持体の全インピーダンスの減少とに従うことによって示される。

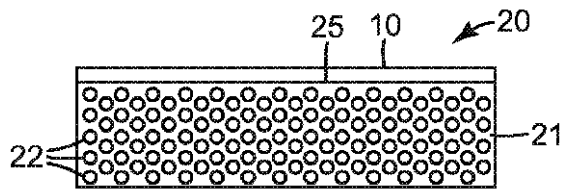
【0074】

これで、微小孔性炭素触媒担持材料の諸実施形態が開示される。当業者は、それら開示されたもの以外の実施形態が、想定されていることを理解するであろう。開示された実施形態は、例証の目的で提示されているのであって、制限するものではなく、本発明は、次に続く請求項によってのみ限定される。

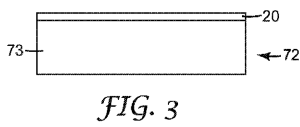
【図 1】



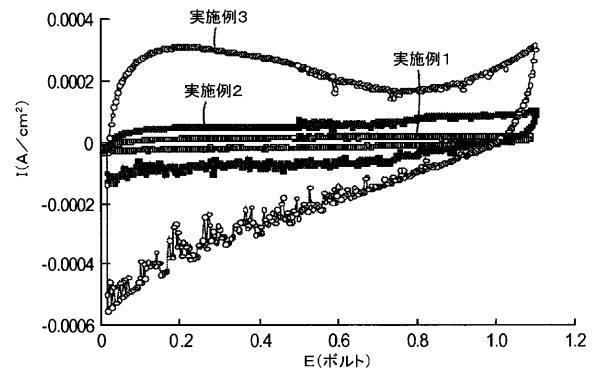
【図 2】



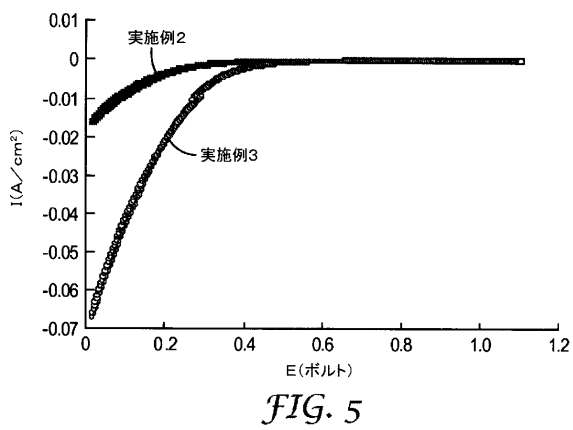
【図 3】



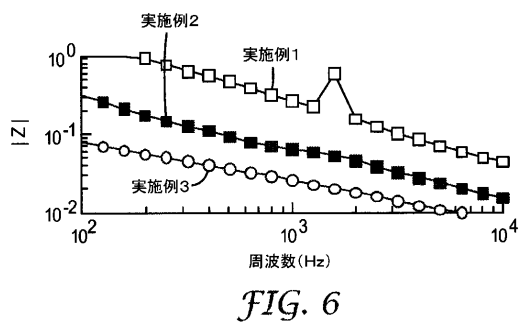
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/060732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B31/02 H01M4/86 H01M4/88 H01M4/90 H01M4/92 H01M8/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M C01B		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/069249 A (GINER ELECTROCHEMICAL SYSTEMS [US]; LIU HAN [US]; MCDONALD ROBERT C [U] 29 June 2006 (2006-06-29) figures 1, and, 3 page 4, line 2 - line 4 page 4, line 8 - line 20 page 7, line 6 - line 7 page 11, line 26 - line 32 page 12, line 1 - line 5	1-16
X	US 2006/099485 A1 (YAMAGUCHI TAKEO [JP]. ET AL) 11 May 2006 (2006-05-11) paragraph [0001] paragraph [0020] - paragraph [0021] paragraph [0028] - paragraph [0029] paragraph [0064]	1-3, 7, 8, 12, 13, 16
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
28 October 2008		05/11/2008
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 Martín Fernández, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/060732

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 38 800 A1 (REPENNING CORNELIA [DE]; REPENNING DETLEV [DE]) 20 June 2002 (2002-06-20) paragraph [0001] paragraph [0009] paragraph [0010] paragraph [0015]	17-20
A	EP 1 662 597 A (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 31 May 2006 (2006-05-31)	1-20
A	EP 1 775 788 A (NISSAN MOTOR [JP]) 18 April 2007 (2007-04-18)	1-16
A	US 2006/172179 A1 (GU TAO [US] ET AL) 3 August 2006 (2006-08-03)	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/060732

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006069249	A	29-06-2006	NONE	
US 2006099485	A1	11-05-2006	AU 2003272877 A1 CN 1685544 A EP 1536500 A1 WO 2004017446 A1	03-03-2004 19-10-2005 01-06-2005 26-02-2004
DE 10038800	A1	20-06-2002	NONE	
EP 1662597	A	31-05-2006	JP 2006156366 A KR 20060058918 A US 2006115712 A1	15-06-2006 01-06-2006 01-06-2006
EP 1775788	A	18-04-2007	CA 2571753 A1 JP 2006004879 A WO 2005124903 A1	29-12-2005 05-01-2006 29-12-2005
US 2006172179	A1	03-08-2006	NONE	

フロントページの続き

(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

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100147212

弁理士 小林 直樹

(72)発明者 アタナソスキー, ラドスラフ

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 デイビッド, モーゼス エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 シュメッケル, アリソン ケー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

Fターム(参考) 4G146 AA01 AB07 AC04A AC04B AC19B AD24 BA12 BA48 BC02 BC09

BC23 BC24 BC25

4K030 AA09 AA16 BA36 CA07 CA12 DA09 FA01

5H018 AA06 BB01 BB07 DD01 DD05 EE05 HH03 HH04

5H026 AA06