

(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2017-524634

(P2017-524634A)

(43) 公表日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 32/205 (2017.01)	C O 1 B 32/205	4 G 1 4 6
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02 1 O 1 Z	4 G 1 6 9
B O 1 J 37/08 (2006.01)	B O 1 J 37/08	5 H O 1 8
B O 1 J 37/12 (2006.01)	B O 1 J 37/12	5 H 1 2 6
B O 1 J 35/10 (2006.01)	B O 1 J 35/10 3 O 1 G	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-572581 (P2016-572581)
 (86) (22) 出願日 平成27年5月27日 (2015.5.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年2月9日 (2017.2.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/061669
 (87) 国際公開番号 W02015/189030
 (87) 国際公開日 平成27年12月17日 (2015.12.17)
 (31) 優先権主張番号 14172024.3
 (32) 優先日 平成26年6月11日 (2014.6.11)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 315003088
 ヘレーウス ドイツュラント ゲゼルシャ
 フト ミット ベシュレンクテル ハフツ
 ング ウント コンパニー コマンディー
 トゲゼルシャフト
 Heraeus Deutschland
 GmbH & Co. KG
 ドイツ連邦共和国 ハナウ ヘレーウスシ
 ュトラーセ 12-14
 Heraeusstrasse 12-1
 4, D-63450 Hanau, Ger
 many
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 担持触媒並びに金属ナノ粒子で覆われた多孔質の黒鉛化された炭素材料の製造方法

(57) 【要約】

電気化学的用途のための、金属ナノ粒子で覆われた、多孔質の黒鉛化された炭素材料の公知の製造方法の場合に、無機の鋳型素材からなる多孔質の鋳型骨格を炭素前駆体で含浸する。炭素前駆体の熱処理の後に鋳型骨格を除去する。得られた粒子状の多孔質の炭素材料を、その後で触媒作用する物質で覆う。このことを前提として、貴金属負荷の割合を、市販製品にとって必要な低い水準に保つために、本発明の場合に、炭素前駆体の熱処理がさしあたり炭化を含み、かつ粒子状の多孔質の炭素材料を、鋳型骨格の除去後にはじめて黒鉛化して、黒鉛化された粒子状の多孔質の炭素材料にすることが提案される。この場合、黒鉛化された炭素材料は、少なくとも $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を示す階層的な細孔構造を示し、ここで、細孔容積の少なくとも75%は、 $100 \sim 5000 \text{ nm}$ のサイズ範囲のマクロ孔に該当する。触媒作用する物質で覆う前に、この炭素材料は、酸化作用する雰囲気中で活性化処理に供される。

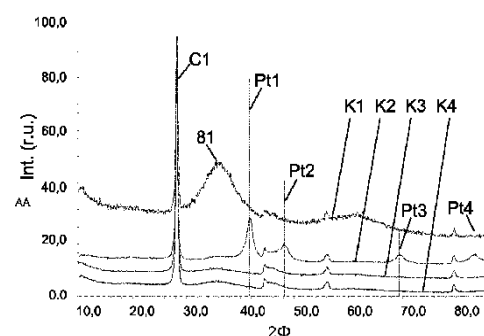


Fig. 8

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

次の方法工程：

- (a) 無機の鋳型素材からなる多孔質の鋳型骨格の準備、
- (b) 炭素前駆体による前記多孔質の鋳型骨格の含浸、
- (c) 前記炭素前駆体の熱処理、
- (d) 粒子状の多孔質の炭素材料の形成下での前記鋳型骨格の除去、及び
- (e) 触媒作用物質による前記粒子状の多孔質の炭素材料の被覆

を含む、金属ナノ粒子で覆われた多孔質の黒鉛化された炭素材料、殊に電気化学的用途のための金属ナノ粒子で覆われた多孔質の黒鉛化された炭素材料の製造方法において、

・ 方法工程 (c) での前記炭素前駆体の熱処理は、炭化温度での前記炭素前駆体の炭化を含み、

・ 前記粒子状の多孔質の炭素材料を、前記炭化温度より高い黒鉛化温度で黒鉛化して、粒子状の多孔質の黒鉛化された炭素材料にし、

・ 前記黒鉛化された炭素材料を、酸化作用する雰囲気中で活性化処理に供し、

・ ここで、前記黒鉛化された炭素材料は、少なくとも $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔容積を示す階層的な細孔構造を示し、ここで、前記細孔容積の少なくとも 75% は、 $100 \sim 5000 \text{ nm}$ のサイズ範囲のマクロ孔に該当する

ことを特徴とする、金属ナノ粒子で覆われた多孔質の黒鉛化された炭素材料の製造方法。

【請求項 2】

方法工程 (a) での前記鋳型骨格の準備は、出発材料から火災加水分解又は熱分解により、無機の鋳型素材からなる多孔質の粒子を作製し、かつこの多孔質の粒子を気相から鋳型骨格の形成下に堆積させる措置を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記黒鉛化温度は、 $1400 \sim 2500$ の範囲、好ましくは $2300 \sim 2500$ の温度範囲にあることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記黒鉛化された炭素材料の前記活性化処理を、酸素含有雰囲気中で、好ましくは空気中で、かつ $400 \sim 500$ の高めた温度で行うことを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

方法工程 (d) での前記鋳型骨格の除去の後に得られた、前記多孔質の炭素材料は、 $20 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の比表面積 (BET) を示すことを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

$20 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 未満の粒度を示す粒子状の多孔質の炭素材料を黒鉛化し、ここで、前記粒度の調節のために、好ましくは前記多孔質の炭素材料を、前記鋳型骨格の除去の前又は除去の後で粉砕することを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

触媒作用物質として、白金族から選択される貴金属、好ましくは白金、又は前記貴金属の合金を使用することを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

方法工程 (e) での触媒作用物質による被覆は、貴金属化合物、好ましくは貴金属 - オキサートの溶液を前記炭素材料に施し、かつ前記多孔質の炭素材料上での触媒作用する粒子の堆積物の形成下で分解処理に供する措置を含むことを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記分解処理を 300 未満の温度で行うことを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

方法工程 (e) での触媒作用物質での被覆の際に、 $1 \sim 10 \text{ nm}$ 、好ましくは 8 nm 未満、更に好ましくは 5 nm 未満、更に特に好ましくは $1 \sim 3 \text{ nm}$ の平均サイズを示す貴金属ナノ粒子が作製されることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

触媒作用物質で被覆された、多孔質の黒鉛化された炭素材料からなる導電性担体を含む担持触媒において、前記多孔質の黒鉛化された炭素材料は、多結晶質の炭素からなり、前記多結晶質の炭素は、 0.338 nm 未満の基底面間隔 d_{002} により定義される黒鉛化度を示し、かつ少なくとも $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を示す階層的な細孔構造を示し、ここで、前記細孔容積の少なくとも 75% は、 $100 \sim 5000 \text{ nm}$ のサイズ範囲のマクロ孔に該当することを特徴とする、担持触媒。

10

【請求項 12】

前記多孔質の黒鉛化された炭素材料は、 $5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積 (BET) を示すことを特徴とする、請求項 11 に記載の担持触媒。

【請求項 13】

前記多孔質の黒鉛化された炭素材料は、 $20 \mu\text{m}$ 未満の平均粒度を示す粒子の形で存在することを特徴とする、請求項 11 又は 12 に記載の担持触媒。

【請求項 14】

前記多孔質の黒鉛化された炭素材料は、シェラー法により測定して、少なくとも 20 nm 、好ましくは少なくとも 50 nm 、特に好ましくは少なくとも 70 nm の寸法を示すクリスタリットを有することを特徴とする、請求項 11 から 13 までのいずれか 1 項に記載の担持触媒。

20

【請求項 15】

触媒作用物質として、白金族から選択される貴金属、好ましくは白金、又は前記貴金属の合金が設けられていて、かつ前記貴金属は、 $1 \sim 10 \text{ nm}$ 、好ましくは 8 nm 未満、更に好ましくは 5 nm 未満、更に特に好ましくは $1 \sim 3 \text{ nm}$ の平均サイズを示す貴金属ナノ粒子の形で存在することを特徴とする、請求項 11 から 14 までのいずれか 1 項に記載の担持触媒。

【請求項 16】

前記貴金属粒子は、好ましくはクリスタリット粒界の領域内に堆積されていることを特徴とする、請求項 11 から 15 までのいずれか 1 項に記載の担持触媒。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、次の方法工程：

- (a) 無機の鑄型素材からなる多孔質の鑄型骨格の準備
- (b) 炭素前駆体による多孔質の鑄型骨格の含浸、
- (c) 炭素前駆体の熱処理、
- (d) 粒子状の多孔質の炭素材料の形成下での鑄型骨格の除去、及び
- (e) 触媒作用する物質による粒子状の多孔質の炭素材料の被覆

40

を含む、金属ナノ粒子で覆われた多孔質の黒鉛化された炭素材料、殊に電気化学的用途のための金属ナノ粒子で覆われた多孔質の黒鉛化された炭素材料の製造方法に関する。

【0002】

更に、本発明は、触媒作用する物質で被覆された、多孔質の黒鉛化された炭素材料からなる導電性の多孔質の担体を含む担持触媒に関する。

【0003】

担持触媒の場合に、触媒作用する素材は、高度に分散された形で、導電性の担体材料の表面に施されている。この担持触媒は、多くの多様な技術分野で、例えば排ガス浄化、エネルギー生成又は物質の合成若しくは変性のための化学工学で使用され；殊に、この担持触媒は、燃料電池及び他の電気化学的エレメント及び電気化学的エネルギー変換器におい

50

ても使用される。

【 0 0 0 4 】

燃料電池は、ガルバーニ電池であり、この電池内で、燃料と酸化剤との反応からの化学反応エネルギーが、電気化学的に電気エネルギーに変換される。この公知の例は、水素 / 酸素燃料電池である。

【 0 0 0 5 】

この高いエネルギー密度及び頑丈さのために、自動車を電気牽引するための移動式の使用のために、いわゆる P E M 燃料電池 (Polymer-Elektrolyt-Membran) が好ましい。この P E M 燃料電池は、複数の膜電極ユニット M E A (Membrane Electrode Assembly) のスタック状の配置からなり、この膜電極ユニットの間に、ガス供給のため及び電流の取り出しのために双極のプレートが配置されている。

10

【 0 0 0 6 】

M E A は、両側に触媒を含む反応層を備えているプロトン伝導性の固体の膜 (高分子電解質膜又はアイオノマー膜) からなる。プロトン伝導性の高分子材料は、「アイオノマー」ともいわれる。例えばDuPont社の商品名Nafion (登録商標) で得られる、スルホン酸基を有するテトラフルオロエチレン - フルオロ - ビニルエーテル - コポリマーが一般に使用されている。

【 0 0 0 7 】

水素 - 酸素燃料電池の場合に、M E A の反応層の一方は、プロトンの生成下での水素の酸化のためのアノードとして用いられ、かつ他方は、水の生成下での酸素の還元のための

20

カソードとして用いられる。

【 0 0 0 8 】

アノード及びカソードは、それぞれの反応を触媒作用により支援するための活性成分、好ましくは白金族の金属及び貴金属合金を含み、この白金族の金属及び貴金属合金は、微細な貴金属粒子として、担体、好ましくは多孔質の黒鉛化された炭素からなる担体上に堆積されている。

【 0 0 0 9 】

この反応層上に、炭素繊維紙、炭素繊維織物又は炭素不織布からなる、いわゆるガス分配構造体又はガス拡散層が施され、このガス分配構造体又はガス拡散層が電極への反応ガスの良好な供給及びセル電流の運び出しを保証する。

30

【 0 0 1 0 】

先行技術

使用時に生じる高い温度及び電圧は、担体の腐食 (酸化) 及びそれによる失活を引き起こすことがある。これは、殊に、水素 / 酸素燃料電池の酸素電極 (カソード) にとって当てはまり、このカソードの不安定性が、この種の燃料電池の長期使用を決定的に制限する。腐食安定性の改善のために、米国特許第 4 , 5 5 1 , 2 2 0 号明細書 (US 4,551,220 A) では、炭素からなる担体の比表面積を、少なくとも部分的な黒鉛化によって 2 0 % まで低減することが推奨されている。米国特許第 7 , 6 8 7 , 1 8 7 号明細書 (US 7,687,187 B2) では、これについて、更により高い黒鉛化度は、炭素担体の更なる安定化を引き起こすことが説明されている。「より高い黒鉛化度」は、この場合、0 . 3 3 8 n m 未満の基底面間隔 d 0 0 2 により定義されている。しかしながら、この種のより高い黒鉛化度は、約 2 8 0 0 の最高温度に加熱することによってさえも、あらゆる炭素出発材料を用いて達成できない。

40

【 0 0 1 1 】

触媒の高い効率を考慮して、炭素担体の比較的低い比表面積にもかかわらず、この複合材料のいわゆる電気化学的表面 E C A (Electro Chemical Area) はできる限り大きくあるべきである。この点を考慮して、欧州特許第 0 4 5 0 8 4 9 号明細書 (EP 0 450 849 B 1) は、「カーボンブラック」又は「アセチレンブラック」からなる導電性の炭素担体上に、塩基性溶液から白金合金を堆積させることを教示している。白金に対する合金相手は、3 5 ~ 6 5 % の割合での C r 、 M n 、 C o 又は N i が提案されている。還元性の熱処理

50

の後に、この複合材料は $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ より高い E C A を示す。

【0012】

米国特許第 6,967,183 B2 から公知の、黒鉛化された炭素からなる担体材料は、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲の平均サイズを示す粒子からなる。この粒子は、最大 20 nm の直径を示す白金粒子で覆われている。この電気触媒粉末は、少なくとも $90 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を示す。

【0013】

基本的に、触媒活性及び達成可能なセル電圧は、E D L (Electrical Double Layer) のデバイ長より短いできる限り小さな粒子間の間隔で、白金ナノ粒子の均一な分散により高めることができる (Nature Materials、第 12 巻、2013 年 10 月、第 919 頁)。

10

【0014】

欧州特許第 0676050 号明細書 (EP 0676050 B1) は、担体材料として、 50 nm までのストラクチャーサイズを示す着色剤 - 針状結晶 (ペリレン - レッド - ナノホイスター) を使用し、この着色剤 - 針状結晶が白金からなるナノスケールの触媒粒子で覆われている担持触媒を提案している。この担体粒子は、高い電流密度において傑出する特性を示すが、部分負荷の場合に、生じる水生成物に基づいて重度の劣化を受け、この水生成物は優先的に小さな細孔を、ポリマーのアイオノマーの縮合及び膨潤により閉鎖し、それにより触媒担体の活性表面が明らかに低下する。

【0015】

この効果を低減するために、表面の親水性を親水性の成分の添加により変更する (米国特許第 7,144,652 B2) か、又は炭素添加物の添加により空間的に不均一な特性を示す触媒層を作製する (米国特許第 7,687,187 B2) ことが試みられている。

20

【0016】

定義された微細構造及びモルホロジーを示す電気触媒炭素粉末を製造するための他の公知の方法は、鑄型法に基づく。米国特許第 7,488,699 B2 から公知の、メタノール燃料電池用の触媒において、メソ孔を備えた炭素からなる担体を鑄型法で製造し、この場合に鑄型材料は、ゾルゲル法を用いて作製された石英ガラスからなる。炭素粉末の製造のために、溶解した炭素前駆体材料を鑄型内に導入しかつ乾燥し；得られた中間製品を粉末に粉碎し、 900°C で炭化する。石英ガラス鑄型は H F で除去される。

30

【0017】

触媒の製造のために、こうして作製された炭素粉末を、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ の水溶液で処理し、乾燥させる。これとは別の触媒材料として白金が挙げられている。

【0018】

冒頭に挙げた先行技術の方法は、国際公開第 2013/117725 号 (WO 2013/117725 A1) から公知である。電気化学的用途のための担持触媒を製造するために、中空球構造を示す、メソ孔を備えた黒鉛化された粒子が使用される。この中空球は、 $20 \sim 50 \text{ nm}$ の厚みの、メソ孔を備えた黒鉛の包皮を備える。この包皮は触媒作用する材料で覆われている。

40

【0019】

黒鉛化された粒子は、鑄型法によって作製される。この SiO_2 鑄型は、気泡形成剤の存在下で加水分解可能なケイ素化合物、好ましくはアルキルシランのような有機ケイ素化合物の湿式化学的反応により製造される。この気泡形成剤は、引き続く焼成の際にガスを遊離し、かつそれにより鑄型材料中に望ましいナノ孔が作製される。

【0020】

こうして得られたメソ孔を備えた SiO_2 鑄型骨格を、鉄含有の金属塩の溶液で処理し、これを黒鉛化触媒として利用する。溶剤の除去後に、残留する細孔空間を、黒鉛化可能な有機化合物、好ましくは溶液の形のラジカル重合可能な炭化水素モノマー、例えばジビニルベンゼン又は中間相のピッチで含浸する。こうして得られた複合粒子を 1000°C 超

50

で高温黒鉛化工程に供する。この場合、鉄含有の金属粒子が形成され、この金属粒子上に黒鉛のドメインが沈着されるので、黒鉛骨格は、多孔質の SiO_2 鋳型骨格の内部に得られる。

【0021】

鋳型材料及び鉄含有金属は引き続き除去されるので、メソ孔を備えた黒鉛骨格が、炭素中空粒子（いわゆるHGS粒子；Hollow-Graphitic-Spheres）の形で得られる。この多孔質の炭素中空粒子は、 $60 \sim 440 \text{ nm}$ の範囲の直径、 $20 \sim 50 \text{ nm}$ の壁厚を示し、かつ $2 \sim 6 \text{ nm}$ の範囲の顕著な極大と $6 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲のより小さな極大とを示す双峰性の細孔サイズ分布を示し、そのBET表面積は、 $1200 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある。

10

【0022】

この多孔質の炭素中空粒子は、好ましくは、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム又はこれらの混合物のような貴金属の、触媒作用する化合物のアルコール性溶液で含浸され、かつ水素化工程（水素雰囲気下で $200 \sim 400$ で熱処理）に供されるので、炭素中空粒子の表面上に約 3 nm のサイズ範囲の焼結安定性の貴金属ナノ粒子が沈着する。この金属負荷量は、金属負荷された炭素中空粒子の全質量を基準にして一般に 20 質量%である。温度安定性を高める目的で、最終的に $600 \sim 1000$ での焼成が予定されている。

【0023】

酸化物含有の鋳型材料の SiO_2 の存在での黒鉛化は、比較的低い黒鉛化温度を必要とする、というのもそうでないと炭素の燃焼及び SiC の生成が生じ、これが炭素中空粒子の薄い壁部を破壊しかねないためである。比較的低い黒鉛化温度は、多孔質の炭素中空粒子が大きな比表面積（BET）を示すことに寄与し、この大きな比表面積（BET）は触媒作用する物質の高い負荷量及びそれによる高い容量を可能にする。他方で、低い黒鉛化温度は、黒鉛化度を犠牲にし、このことが、耐食性、殊に燃料電池の酸素還元反応に対する耐食性に不利な影響を及ぼすことがある。

20

【0024】

技術的課題設定

殊にPEM燃料電池用の、同時に腐食安定性でかつ効率的な担持触媒のデザインは大きな挑戦である。この場合、次の要求が満たされなければならない：

30

1. できる限り高い触媒効率、つまりできる限り少ない貴金属使用量でできる限り高い触媒活性を達成するために、触媒作用する貴金属は大きな活性表面を提供すべきであり、かつしたがって、触媒担体上にアグロメレート形成なしでできる限り均一でかつ微細に分配されて堆積されるべきである。同時に、この触媒作用する貴金属は、できる限り電解質に耐性で担体材料に固定されるべきである。

【0025】

2. 触媒担体の細孔構造は、それぞれの反応に関与する成分、例えば燃料電池の場合にプロトン及び酸素の触媒層への効果的な輸送を可能にし、かつ反応生成物、例えば水を効果的に搬出するべきである。

【0026】

この全ての条件が満たされている場合、貴金属負荷量の割合を市販製品にとって必要な、約 $0.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 未満の低い水準に保つことが可能である。公知の担持触媒のいずれも、この全ての条件を同時に満たしていない。したがって、本発明の課題は、これらの上述の条件を満たす担持触媒を提供することである。

40

【0027】

更に、本発明の基礎となる課題は、この種の担持触媒を製造することを可能にする方法を提供することである。

【0028】

本発明の一般的記載

この方法に関して、この課題は、冒頭に記載された先行技術の方法を前提として、本発

50

明の場合に、

- ・ 方法工程 (c) での炭素前駆体の熱処理は、炭化温度での炭素前駆体の炭化を含み、
- ・ 粒子状の多孔質の炭素材料を、炭化温度より高い黒鉛化温度で黒鉛化して、粒子状の多孔質の黒鉛化された炭素材料にし、
- ・ 黒鉛化された炭素材料を、酸化作用する雰囲気中で活性化処理に供し、
- ・ ここで、黒鉛化された炭素材料は、少なくとも $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔容積を示す階層的な細孔構造を示し、ここで、細孔容積の少なくとも 75 % は、 $100 \sim 5000 \text{ nm}$ のサイズ範囲のマクロ孔に該当することにより解決される。

【 0 0 2 9 】

本発明による方法は、触媒作用する物質で覆われている多孔質の炭素材料の製造のために利用される。この方法により得られた担持触媒は、冒頭に既に述べられているように、多くの多様な技術分野での使用に適している。本発明による方法を、次にまず、担持触媒の電気化学的用途の観点で及びその例に関して、及びこの場合、殊に燃料電池中の電極材料としての用途について説明するが、これにより本発明をこの使用に限定するものではない。

【 0 0 3 0 】

黒鉛の結晶組織は、積み重なった平行の層 (黒鉛層又は基底面) により特徴付けられ、この場合、それぞれの炭素原子は六方晶構造で配置されている。無秩序な炭素変態の場合には、黒鉛層の平行な配列及び / 又は理想的な六方晶構造からの逸脱が見られる。酸素遮断下で高温での熱処理により、理想的な六方晶結晶構造の割合を高めることができる。この熱処理過程は、「黒鉛化」といわれる。

【 0 0 3 1 】

従来技術による方法の場合、1つの同じ熱処理 (方法工程 (c)) の範囲内で、炭素前駆体の炭化及び黒鉛化が行われる。この場合、炭素前駆体は黒鉛化温度 (作製プロセスにおいて最も高い温度) に供され、かつそれにより炭素に変換され、かつ同時に理想的な六方晶の黒鉛構造にもたらされる。この熱処理の後にはじめて、鑄型骨格は除去される。

【 0 0 3 2 】

これとは異なり、本発明による方法の場合に、炭素前駆体の炭化及び引き続く黒鉛化は別個の方法工程であり、この場合、鑄型骨格は両方の処理工程の間に除去される。炭化の際の処理温度は、黒鉛化の場合よりも低い。これらの高温工程の間に、鑄型材料は除去される。鑄型骨格を黒鉛化の前に除去することにより、比較的高い黒鉛化温度の場合であっても、鑄型骨格の素材と、この比較的高い黒鉛化温度で強く還元作用する炭素との化学反応は避けられる。このようにして、比較的高い黒鉛化度を調節できることが保証される。

【 0 0 3 3 】

炭化の際に、炭素前駆体は、炭化温度で酸素遮断下で炭化される。この炭化プロセスの結果は、多孔質の炭素材料であり、この多孔質の炭素材料は鑄型骨格状に堆積されている。

【 0 0 3 4 】

この鑄型骨格は、例えば化学的溶解により除去される。この除去により、予め鑄型材料で占有されていた体積が空き、それにより多孔質の炭素材料中に付加的な中空部が生じ、この中空部は三次元的に相互に橋かけされている。この中空部は、以後、「鑄型外細孔 (Extemplat-Poren) 」ともいわれ、かつマクロ孔の範囲の典型的なサイズを示す。

【 0 0 3 5 】

この除去後に残留する多孔質の炭素材料は、したがって、当初に存在する細孔並びに付加的な鑄型外細孔を含む。

【 0 0 3 6 】

対峙する細孔壁部の間隔として定義される、ナノメートル範囲の細孔サイズは、一般に3つのカテゴリーに分類される：ミクロ孔 ($< 2 \text{ nm}$) 、メソ孔 ($2 \sim 50 \text{ nm}$) 及びマクロ孔 ($> 50 \text{ nm}$) 。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

炭化の後に得られた粒子状の炭素材料は、先行の製造工程により既に規定されて、その特別な使用、例えば燃料電池用の電極材料としての使用に合わせられている粒度を示すことができる。他の場合に、この粒度は、炭素材料の黒鉛化の前に相応して調節される。この場合、炭素材料を、好ましくは粉碎により砕き、かつ好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒度を示す粒子にする。粒度のこの調節は、鑄型骨格の除去前に又は除去後に行うことができる。

【 0 0 3 8 】

$20\text{ }\mu\text{m}$ 未満の、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の低い平均粒度は、特に薄い触媒層を製造するために殊に好ましいことが判明した。

10

【 0 0 3 9 】

黒鉛化のために、鑄型材料を取り除いた粒子状の多孔質の炭素材料を、黒鉛化温度に加熱する。黒鉛化の際に消失するミクロ孔、メソ孔は再配列されるが、それに対してマクロ孔はあまり変化しない。この過程の結果は、三次元的に互いに橋かけされたマクロ孔の高い割合を示す、黒鉛化された粒子状の多孔質の炭素材料である。これは、触媒作用する物質のための吸収能力に寄与し、かつ均一に分散された触媒作用するナノ粒子への良好なプロトン輸送のための電解質の到達しやすさの改善に寄与するので、プロトン及び酸素は効果的に触媒層に運ばれ、かつ生じた水は効果的に運び出されることができる。

【 0 0 4 0 】

これは、高い黒鉛化度を示す多結晶質の炭素からなる。この高い黒鉛化度は、 0.338 nm (338 pm に相当) 未満の黒鉛基底面の間隔 $d002$ により定義される。この間隔は、X線撮影法による黒鉛化された炭素材料の (002) 面の回折線に基づいて決定される。僅かな間隔は、高い黒鉛化度と同義であり、かつ、殊に、この炭素材料を燃料電池の電極として酸素還元反応側で使用する場合に、炭素材料のより高い耐食性に寄与する。

20

【 0 0 4 1 】

文献においても、基底面間隔 $d002$ (結晶学的 c 軸の方向での直接隣接する六方晶の面の間隔) は、黒鉛化度のための重要なパラメータとして見なされている。黒鉛化度 g の定量的な記載のために、次の計算式が提案される：

$$g = (344\text{ pm} - d002) / (344\text{ pm} - 335.4\text{ pm}) \quad (1)$$

基底面間隔 $d002$ の pm (ピコメートル) で表す記載の値「 344 pm 」は、この場合、全く黒鉛化されていない材料の半分の c 面間隔に相当し、かつ値「 335.4 pm 」は、高度に整列した黒鉛の半分の c 面間隔に相当する。

30

【 0 0 4 2 】

338 pm の基底面間隔 $d002$ については、計算式 (1) から、 69.67% の黒鉛化度が生じる。

【 0 0 4 3 】

薄い壁厚及び粒子状の炭素出発材料の多孔性のために、本発明による方法は、高い黒鉛化度の達成のために、好ましくは $1400 \sim 2500$ の範囲の、特に好ましくは $2300 \sim 2500$ の温度範囲の比較的低い黒鉛化温度で十分である。

【 0 0 4 4 】

黒鉛に類似する層状組織は、比較的高い導電性及び高い耐食性を示す。これは、もしかすると、軽減された黒鉛化のために、基底面の端部がガラス炭素の場合と同様にガラス化され、かつそれにより部分的に閉じることに起因していると思なすことができる。

40

【 0 0 4 5 】

多孔質の黒鉛化された炭素材料は、多結晶質の、つまりクリスタリット又は黒鉛ドメインを備える炭素からなる。粒界は、損傷されていない結晶と比べて、損傷された、したがって反応性の区域である。

【 0 0 4 6 】

そのため、黒鉛化された粒子状の多孔質の炭素材料は、引き続き酸化作用する雰囲気中で、好ましくは $400 \sim 500$ の高めた温度でかつ酸素含有雰囲気中で、例えば空気中

50

で、活性化処理に供される。それにより、黒鉛化された炭素材料は構造選択的に粒界で活性化され、この場合、主にクリスタリット粒界に反応性の表面基が生じ、この表面基に、後の被覆の触媒又は触媒前駆体が優先的に堆積されかつそこに集積される。

【0047】

それにより作製された大きな活性表面は、触媒作用する物質ができる限り均一にかつ微細に分散して、かつアグロメレート形成せずに触媒担体上に堆積し、かつ担体材料に固定できることに寄与する。

【0048】

その後を得られた黒鉛化された粒子状の多孔質の炭素材料は、少なくとも $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔容積を示す階層的な細孔構造を示し、この場合、この細孔容積の少なくとも 75% が、 $100 \sim 5000 \text{ nm}$ のサイズ範囲のマクロ孔に該当する。

10

【0049】

炭素材料の階層的な多孔性は、除去された鋳型材料が、互いに三次元的に橋かけされているメソ孔範囲又はマクロ孔範囲の中空部を残すことで現れる。この橋かけされた中空部を取り囲む炭素堆積物は、主に低気孔率の黒鉛化された炭素からなり、この細孔空間は、メソ孔範囲及びマクロ孔範囲の中空部と結合され、かつこのメソ孔範囲及びマクロ孔範囲の中空部から到達可能である。階層的な多孔性は、したがって、鋳型外細孔が、低気孔率の黒鉛化された炭素の細孔へ又は細孔から物質を輸送するための三次元的中空構造を作り出すことを特徴とする。

20

【0050】

炭素材料中の比較的大きなマクロ孔の高い割合は、触媒作用する物質のための吸収能力に寄与し、かつ均一に分散された触媒作用するナノ粒子への良好なプロトン輸送のための電解質の到達しやすさの改善に寄与するので、プロトン及び酸素を効果的に触媒層に運び、かつ生じた水を効果的に搬出することができる。

【0051】

方法工程 (a) での鋳型骨格の準備は、好ましくは、出発材料から火炎加水分解又は熱分解により、無機の鋳型素材からなる多孔質の粒子を作製し、かつこの多孔質の粒子を気相から鋳型骨格の形成下に堆積させる措置を含む。

【0052】

例えば OVD 法又は VAD 法の名称で公知である、この種のプラズマースト堆積法又は CVD スト堆積法によって、工業的規模で合成された石英ガラス、酸化スズ、酸化チタン、窒化チタン及び他の合成素材が製造される。

30

【0053】

合成 SiO_2 は、スト堆積法によって、安価な出発物質を使用して、工業的規模で比較的低コストで製造可能である。この SiO_2 鋳型は、炭化の際の高温に耐え、かつ少なくとも 1000°C まで化学的に不活性である。鋳型を製造するための堆積された鋳型材料の適性のために、鋳型材料は、例えば容器、ロッド、プレート又はフィルタであってよい堆積面上に、多孔質の「 SiO_2 煤」(ここでは、「スト」又は「 SiO_2 スト」ともいわれる)として堆積される。これは、堆積面の温度を、堆積された鋳型材料が緻密に焼結することを避ける程度に低く保持することにより保証される。中間製品として、一般に、熱により固化するが多孔質の「スト体」が得られる。こうして得られたスト体の場合、これが製造によって階層的な細孔構造を示す異方性の質量分布を示すことが特に好ましいことが判明する。スト堆積プロセスの際に、鋳型材料は、スト粉末の形で生じてよく、引き続き、このスト粉末を、造粒法、圧縮法、スラリー法又は焼結法によって更に鋳型粒子に加工する。中間製品として、顆粒又はフレークが挙げられる。スト堆積により作製された鋳型材料の層は、僅かな手間で粉碎することができ、この場合、小板状の又はフレーク状のモルホロジーを示す鋳型粒子が得られる。

40

【0054】

方法工程 (b) で、鋳型骨格の細孔は炭素前駆体で含浸される。炭素前駆体の種類に応じて、この炭素前駆体は炭化の際に程度に差はあるが細孔を含む炭素を形成するので、鋳

50

型材料の細孔は少なくとも部分的に微小の細孔を含む炭素で充填されている中間製品が得られる。

【0055】

こうして得られた中間製品は、粒子状の多孔質の炭素材料に粉碎され、かつ鑄型材料が除去される。

【0056】

引き続き黒鉛化に供された炭素粒子は、主に500nmの範囲の平均壁厚を越えない薄く脆い壁部を備えた線条細工状の炭素骨格からなる「スポンジ構造」を示す。炭素粒子の体積は、大部分が又はそれどころかほぼマクロ孔により形成され、このマクロ孔は互いに流体を通すように結合されている。この炭素粒子は連続気孔を示し、かつ細孔又は細孔通路によって網目状にかつ三次元的に貫かれているので、この細孔空間は、無数の箇所

10

【0057】

この構造は、多孔性をたいして変えずに、ほとんど完全に黒鉛化可能である。この場合、存在する三次元的に互いに橋かけされたマクロ孔の細孔分布は、安定な壁部及び「スポンジ構造」に基づいてあまり変化しない。ミクロ孔又はメソ孔と比べて、マクロ孔は、より低い程度のイオン移動性を妨害する幾何学的効果を示す。ミクロ孔は、黒鉛化の際に大部分が消失する。

【0058】

黒鉛化の後に得られた炭素構造は階層的な多孔性を示し、電解質の良好な到達性を可能にすると同時に、先行技術と比較してより高い耐食性を示す。

20

【0059】

このように作製された炭素材料を電極素材として使用する場合、比較的狭い通路によって三次元的に互いに橋かけされた鑄型外細孔は、電解活物質の収容及び固定のために適した大きな細孔容積を提供する。

【0060】

炭素前駆体として炭素に富んだ高分子量の化合物を使用し、殊にピッチ、糖、デンプン、ポリビニルアルコール及びフェノール樹脂が有効であることが判明した。

【0061】

この場合、薄く堆積した層が得られるように、かつ例えば針状のモルホロジーのように、多くの粒界を備えたクリスタリットモルホロジーが得られるように努められ、このモルホロジーは、触媒作用する物質の堆積の際に、下記に更に詳しく説明する「パールネックレス効果」を促進する。炭素材料のできる限り高い耐食性を考慮して、脂肪族炭素前駆体と比べて、好ましくは、例えばピッチのような芳香族炭素前駆体を使用される。

30

【0062】

この関連で、黒鉛化された粒子状の多孔質の炭素材料は、針状のモルホロジーを示しかつ少なくとも20nm、好ましくは少なくとも50nm、更に特に好ましくは少なくとも70nmの寸法を示すクリスタリットを含む場合に有効であることが判明した。

【0063】

この場合、クリスタリットサイズは、X線回折図に基づいて、いわゆるシェラー式によるX線反射の測定された広がりから突き止められる。先に説明された基底面間隔の他に、クリスタリットサイズは黒鉛化度についての尺度である。大きなクリスタリットは、高い黒鉛化度に基づいて生じる。

40

【0064】

針状のモルホロジーは電子顕微鏡により確認できる。

【0065】

高い黒鉛化度にもかかわらず、好ましくは、黒鉛化された粒子状の多孔質の炭素材料の高い比表面積(BET)が調節される。この比表面積は、好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある。

【0066】

50

好ましくは、触媒作用する物質として、白金族から選択された貴金属、好ましくは白金、又は貴金属の合金が使用される。

【0067】

炭素材料を酸素／水素燃料電池の電極として使用する場合、酸素還元反応の触媒作用において理想的な場合には水だけが生じ、腐食作用する過酸化水素 (H_2O_2) は生じない。 H_2O_2 の生成は、白金族の触媒金属の使用により効果的に抑制される。この白金族は、次の貴金属：Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Ptを含む。これらは純粋な形で又は相互の合金として、又は1種以上の他の金属、特にTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Mo、Se、Sn、W、Nb、Ta、Pb、Bi、Au、Ag、Sc、Yとの合金として存在する。

10

【0068】

この際に、方法工程(e)での触媒作用する物質による被覆は、貴金属化合物の溶液を炭素材料に施し、かつ多孔質の炭素材料上に触媒作用する粒子の堆積物の形成下で分解処理に供する措置を含む場合が有効であることが判明した。

【0069】

貴金属化合物は、本来の触媒作用する材料のための前駆体を形成する。

【0070】

炭素材料の細孔空間が均一に含浸されるために、この被覆のために原則としていわゆる前駆化合物(前駆体)の溶液が使用される。この前駆体は、溶媒中に溶解する触媒作用する金属の塩又は錯体である。触媒作用する材料を溶液の形で準備することにより、アグロメレート形成せずに触媒担体上に均一でかつ微細に分配されて堆積され、このことが高い触媒効率に寄与する。炭素材料の細孔中での前駆物質の局所的な分配を改善するために、支援的にマイクロ波エネルギー又は超音波エネルギーを使用することができる。

20

【0071】

被覆の際又は被覆の後に前駆物質は熱処理され、かつこの際に、金属が生じるか又は還元される。前駆物質が金属を放出する熱処理は、一般的に、空气中、水素中又は不活性ガス下で行われる。この温度は、300～700の範囲、好ましくは400～600の範囲にある。この処理時間は、0.5～10時間の範囲、好ましくは1～3時間の範囲にある。

【0072】

この熱処理の前に、原則として乾燥工程が先行し、この乾燥工程は、例えば80～170、好ましくは100～150で、かつ1～48時間の期間で、好ましくは12～24時間の期間で行われる。水溶液の場合には、含浸溶液の体積は、担体材料の吸水能力の好ましくは80%以上、有利には95～100%に相当する。

30

【0073】

前駆化合物中で、金属は0価の状態又はカチオンとして存在する。アニオン又は配位子として、ニترات、ニトリット、クロリド、アセタート、アセチルアセトナート、ヒドロキシアセタート、又はヒドロキシドが有効であることが判明した。しかしながら、ホスファート、アジド、ボラート(フルオロボラート、ピラゾリルボラートを含める)、スルホナート、置換されたカルボキシラート、例えばトリフルオロアセタート、ヒドロキシカルボキシラート、アミノカルボキシラート、アルコキシド、N含有配位子との錯体、例えばアミン、N-複素環式化合物(例えば、ピロール、アジリジン、インドール、ピペリジン、モルホリン、ピリジン、イミダゾール、ピペラジン、トリアゾール、及びこれらの置換された誘導体)、アミノアルコール(例えば、エタノールアミン)、アミノ酸(例えば、グリシン及び他の当業者に公知のアミノ酸)、アミド(例えば、ホルムアミド、アセトアミド)、及びニトリル、例えばアセトニトリルも可能である。この中で、ニترات、ホルマート、アセタート、トリフルオロアセタート、プロピオナート、オキサラート及びシトラートとの錯体が好ましいと見なすことができる。

40

【0074】

貴金属化合物の特に好ましい例は、パラジウムテトラアンモニウムニترات、シュウ

50

酸パラジウム、塩化パラジウム (I I)、硝酸パラジウム (I I) 及び硫酸パラジウム (I I)、四塩化パラジウム (I I) ナトリウム、塩化パラジウムナトリウム、過レニウム酸アンモニウム、過レニウム酸ナトリウム、過レニウム酸カリウム、七酸化レニウム、塩化金 (I I I)、テトラクロロ金 (I I I) 酸、硝酸銀、亜硝酸銀、酸化銀、フッ化銀、フッ化水素銀、炭酸銀、シュウ酸銀、アジ化銀、テトラフルオロホウ酸銀、酢酸銀、プロピオン酸銀、酪酸銀、エチル酪酸銀、ピバル酸銀、シクロヘキサン酪酸銀、エチルヘキサン酸銀、ネオデカン酸銀、デカン酸銀、トリフルオロ酢酸銀、ペンタフルオロプロピオン酸銀、ヘプタフルオロ酪酸銀、トリクロロ酢酸銀、6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - ヘプタフルオロ - 2, 2 - ジメチル - 3, 5 - オクタン二酸銀、乳酸銀、クエン酸銀、グリコール酸銀、グリコン酸銀、安息香酸銀、サリチル酸銀、フェニル酢酸銀、ニトロフェニル酢酸銀、ジニトロフェニル酢酸銀、ジフルオロフェニル酢酸銀、2 - フルオロ - 5 - ニトロ安息香酸銀、銀アセチルアセトナート、銀ヘキサフルオロアセチルアセトナート、銀トリフルオロアセチルアセトナート、銀トシラート、銀トリフラート、トリスピラゾリルホウ酸銀、トリス (ジメチルピラゾリル) ホウ酸銀、銀アンミン錯体、カルボン酸銀のトリアルキルホスフィン誘導体及びトリアリールホスフィン誘導体、ベータ - ジケトン酸銀、ベータジケトン酸銀 - オレフィン錯体及び銀シクロペンタジエニド；酢酸金 (I I I)、塩化金 (I I I)、テトラクロロ金酸、アジ化金、金イソシアニド、金アセトアセタート、イミダゾール金エチルヘキサノアート及び金ヒドロキシドアセタートイソブチラート；酢酸パラジウム、プロピオン酸パラジウム、エチルヘキサン酸パラジウム、ネオデカン酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、シュウ酸パラジウム、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、テトラアンミンパラジウムヒドロキシド、テトラアンミンパラジウムニトラート；塩化ルテニウム (I I I)、ルテニウム (I I I) アセチルアセトナート、酢酸ルテニウム (I I I)、ルテニウムカルボニル錯体、過塩素酸ルテニウム、塩化ロジウム (I I I)、塩化レニウム (I I I)、硝酸ロジウム、クロロイリジウム酸アンモニウム及び I r (I I I) - クロリド、I r (I V) - クロリドである。

【 0 0 7 5 】

好ましい実施形態の場合に、本発明は白金含有の炭素触媒に関する。白金について、前駆体として、例えば：硝酸塩、カルボン酸塩、ベータ - ジケトン酸塩及び P t - C - 結合を含む化合物も挙げられる。この中で、二価白金 (I I) 錯体が好ましい。同様に次のものが好ましいと見なすことができる：アンモニウム塩、例えばヘキサクロロ白金酸アンモニウム (N H ₄)₂ P t C l₆ 及びテトラクロロ白金酸アンモニウム (N H ₄)₂ P t C l₄；ハロゲノ、擬ハロゲノ又はニトロ白金酸のナトリウム塩及びカリウム塩、例えばヘキサクロロ白金酸ナトリウム N a₂ P t C l₆、テトラクロロ白金酸カリウム K₂ P t C l₄、ヘキサプロモ白金酸カリウム K₂ P t B r₆、テトラニトロ白金酸カリウム K₂ P t (N O₂)；プロトン化された形、例えばヘキサクロロ白金酸 H₂ P t C l₆、ヘキサプロモ白金酸 H₂ P t B r₆、ヘキサヒドロキソ白金 (I V) 酸 H₂ P t (O H)₆；ジアンミン化合物及びテトラアンミン化合物、例えばシスプラチン又はトランスプラチンのジクロロジアンミン白金 (I I) P t (N H₃)₂ C l₂、テトラアンミン白金ジクロリド [P t (N H₃)₄] C l₂、テトラアンミン白金ジヒドロキシド [P t (N H₃)₄] (O H)₂、テトラアンミン白金ジニトリット [P t (N H₃)₄] (N O₂)₂、テトラアンミン白金ジニトラート P t (N H₃)₄ (N O₃)₂、テトラアンミン白金ピカルボナート [P t (N H₃)₄] (H C O₃)₂、テトラアンミン白金テトラクロロプラチナート [P t (N H₃)₄] P t C l₄；ニケトン酸白金、例えば 2, 4 - ペンタンジオナート白金 (I I) P t (C₅H₇O₂)₂；[P t (C N)₆]₄⁺、ギ酸白金、酢酸白金、プロピオン酸白金、炭酸白金、亜硫酸白金、硝酸白金、過塩素酸白金、安息香酸白金、ネオデカン酸白金、シュウ酸白金、ヘキサフルオロ白金酸アンモニウム、テトラクロロ白金酸アンモニウム、ヘキサフルオロ白金酸ナトリウム、ヘキサフルオロ白金酸カリウム、テトラクロロ白金酸ナトリウム、ヘキサプロモ白金酸カリウム、テトラアンミン白金ヒドロキシド、2, 4 - ペンタンジオナート白金 (I I)、二白金トリスジベンジリデンアセトナート、硫酸白金及び白金ジビニルテトラメチルジシロキサン。

10

20

30

40

50

【0076】

前駆体は、有機溶媒中の溶液であり、例えばPt-カルボキシレート又は混合カルボキシレートが挙げられ、例えばPt-ホルマート、Pt-アセタート、Pt-プロピオナート、Pt-ベンゾアート、Pt-オクタノアート、Pt-ステアラート、Pt-ネオデカノアートが挙げられる。有機混合物についての他の適した前駆物質は、アミノオルガノ白金化合物、例えばPt(ジアミノプロパン)(エチルヘキサノアート)、更にカルボニル化合物である。

【0077】

有機溶媒として、例えば次のものが挙げられる：1分子当たり6～12個のC原子を有する飽和パラフィン系炭化水素、更に1分子当たり6～12個のC原子を有するナフテン系炭化水素、及び1分子当たり6～11個のC原子を有する芳香族炭化水素。

10

【0078】

特に、簡単な前駆物質溶液、例えばH₂O中のPtCl₄；H₂Pt(OH)及びHNO₃とからなるPt-ニトラート溶液；H₂O中のH₂PtCl₆；並びにH₂O中の[Pt(NH₃)₄](NO₃)₂及び殊にシュウ酸白金が好ましい。

【0079】

シュウ酸白金は水性媒体中に可溶である。オキサレートは、シュウ酸(C₂H₂O₄)の塩である。オキサレートに対してカルボキシル基の間に有機基が配置されているオキサレート誘導体も同じ作用をする。

【0080】

貴金属-オキサレートの別の特別な利点は、この溶液から実際に極めて容易に貴金属を堆積させることができ、かつこの場合、その他の点でCO₂及びH₂Oだけが遊離されることにある。これは、既に300未満の温度で行われる。更に、この種の貴金属-オキサレート溶液は、ハロゲン化物を含まず、このハロゲン化物は、さもないと、金属の堆積の後に別の精製工程で除去しなければならない。

20

【0081】

この低い温度では、まだ貴金属粒子、殊にPt粒子のオストワルド熟成が起こらないため、300未満での炭素材料上での堆積は、より小さなサイズの貴金属ナノ粒子にまで引き下げることができる。このように、比較的大きな電気化学的活性表面を伴って、貴金属の微細に分配された分散体が達成される。

30

【0082】

このように、方法工程(e)での触媒作用する物質による被覆及び引き続く分解処理で、1～10nm、好ましくは8nm未満、更に好ましくは5nm未満、更に特に好ましくは1～3nmの平均サイズを示す貴金属ナノ粒子を作製することが達成される。

【0083】

貴金属ナノ粒子で覆われた炭素材料を燃料電池の電極材料として使用する場合に、貴金属ナノ粒子又は合金ナノ粒子による高められた材料負荷なしでも比較的高いセル電圧が生じる、というのもこの貴金属粒子は、好ましくは多数のクリスタリット粒界の領域に堆積され、かつパールネックレスのような構造を形成するためである。「パールネックレス配置」の中では、貴金属ナノ粒子又は合金ナノ粒子相互の特に小さな間隔が生じる。

40

【0084】

多孔質の黒鉛化された炭素材料からなる担体を備えた担持触媒に関して、上述の課題は、冒頭に挙げられた先行技術の担持触媒を前提として、本発明の場合に、多孔質の黒鉛化された炭素材料が多結晶質の炭素からなり、この多結晶質の炭素が、0.338nm未満の基底面間隔d₀₀₂により定義される黒鉛化度を示し、かつ少なくとも0.5cm³/gの細孔容積を示す階層的な細孔構造を示し、ここでこの細孔容積の少なくとも75%が、100～5000nmのサイズ範囲のマクロ孔に該当することにより解決される。

【0085】

本発明による黒鉛化された粒子状の多孔質の炭素材料は、少なくとも0.5cm³/gの細孔容積により定義される比較的高い多孔性と同時に、0.338nm未満の六方晶基

50

底面 d 0 0 2 の間隔により定義される高い黒鉛化度、この多孔性の階層的な構造化、並びにその結晶質の構造を特徴とする。上述の式 (1) により計算された、この炭素材料の黒鉛化度は、69.67%以上である。この多孔質の黒鉛化された炭素材料は、多結晶質の、つまりクリスタリットを備える炭素からなる。この粒界は、損傷されていない結晶と比べてより高い反応性を示す損傷された区域であり、この損傷された区域に、触媒作用する物質は優先的に堆積することができる。

【0086】

この高い黒鉛化度は、殊に酸素還元反応側での燃料電池の電極として使用する場合に、炭素材料の良好な耐久性を保証する。この高い黒鉛化度は、100nm未満の直径を示す細孔の僅かな割合を伴い、この割合は全体の細孔容積の25%未満であり；2nm未満の細孔サイズを示すミクロ孔の無視できるほど少ない体積割合を示す。

10

【0087】

高い黒鉛化度にもかかわらず、多孔質の黒鉛化された粒子は高い多孔性を示す。同時に100~5000nmのサイズ範囲のマクロ孔の高い割合を示すこの高い多孔性は、触媒作用する物質にとって炭素材料の高い吸収能力及び良好な到達性を保証する。

【0088】

マクロ孔の高い割合を示す階層的に構造化された多孔性のために、活性表面は、電解質にとって貫通性のマクロ孔の輸送系によって到達可能である。この電解質による到達性は、均一に分散された触媒作用するナノ粒子への良好なプロトン輸送を保証するので、プロトン及び酸素を効果的に触媒層に運び、かつ生じる水を効果的に搬出することができる。

20

【0089】

この階層的な多孔性は、例えば、炭素材料を鋳型法によって作製し、この場合、鋳型骨格を無機素材から準備することにより達成される。この鋳型骨格は、先に本発明による方法に基づいて説明されているように、プラズマースト堆積法又はCVDスト堆積法によって作製することができる。

【0090】

触媒作用する物質のできる限り高い電気化学的活性表面を考慮して、炭素材料は、高い黒鉛化度にもかかわらず、好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積 (BET) を示す。

【0091】

多孔質の黒鉛化された炭素材料が、20 μm 未満、好ましくは10 μm 未満の平均粒度を示す粒子の形で存在する場合が好ましいことが判明した。この低い平均粒度は、特に薄い触媒層を製造するために殊に好ましいことが判明した。

30

【0092】

この関連で、多孔質の黒鉛化された炭素材料が、シェラーの手法により測定して、少なくとも20nm、好ましくは少なくとも50nm、更に特に好ましくは少なくとも70nmの寸法を示すクリスタリットを有する場合が好ましいことも判明した。

【0093】

クリスタリットサイズは、この場合、X線撮影構造分析に基づいて、いわゆるシェラー式によるX線反射の測定された広がりから突き止められる。先に説明された基底面間隔の他に、このクリスタリットサイズは、黒鉛化度についての尺度である。大きなクリスタリットは、高い黒鉛化度に基づいて生じる。

40

【0094】

好ましくは、クリスタリットは針状である。この針状のモルホロジーは、電子顕微鏡により観察することができる。このモルホロジーは、高い導電性及び腐食に対して高い安定性を生じさせ、かつ球状のモルホロジーと比べてより高い粒界割合に寄与する。

【0095】

触媒作用する物質として、白金族から選択される貴金属、好ましくは白金、又は貴金属の合金が予定されていて、かつ貴金属は、1~10nm、好ましくは8nm未満、更に好ましくは5nm未満、更に特に好ましくは1~3nmの平均サイズを示す貴金属ナノ粒子

50

の形で存在する場合が好ましいことが判明した。

【0096】

炭素材料を酸素／水素燃料電池の電極として使用する場合、酸素還元反応の触媒作用において、理想的な場合には水だけが生じるが、腐食作用する過酸化水素 (H_2O_2) は生じない。 H_2O_2 の生成は、白金族の触媒金属の使用により効果的に抑制される。この白金族は、次の貴金属：Ru、Rh、Pd、Os、Ir 及び Pt を含む。触媒金属は、純粋な、非合金の形で存在するか、又は相互の合金として又は他の金属、殊に Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Mo、Se、Sn、W、Nb、Ta、Pb、Bi、Au、Ag、Sc、Y の 1 種以上と合金の形で存在する。白金との合金として、 Pt_3Co / Pt_3Ni が特に好ましいことが判明した。

10

【0097】

貴金属粒子が小さくなればそれだけ、効果的な触媒作用する表面は大きくなる。このことを考慮して、貴金属が、1 ~ 10 nm、好ましくは 8 nm 未満、更に好ましくは 5 nm 未満、更に特に好ましくは 1 ~ 3 nm 未満の平均サイズを示す貴金属ナノ粒子の形で存在する担持触媒が好ましい。

【0098】

貴金属ナノ粒子又は合金ナノ粒子の質量負荷を高めることをせずに効率を向上させることは、貴金属粒子がクリスタリット粒界の領域に堆積される場合に生じる。

【0099】

貴金属ナノ粒子は、この場合、パールネckレスに似た構造を形成し、この構造内で、貴金属ナノ粒子又は合金ナノ粒子相互の特に小さな間隔が生じる。

20

【0100】

測定方法

クリスタリットサイズ及び基底面間隔

クリスタリットサイズ及び基底面間隔は、X線撮影法により、黒鉛化された炭素材料の (002) 面の回折線に基づいて決定された。基底面間隔は、(002) 反射の位置からブラック式によって算定され、黒鉛化された炭素のクリスタリットサイズは、シェラー式によって半値幅 (FWHM) を用いて突き止められた。この値は、LaB₆ による機器校正を考慮して行った。回折図は、市場で入手可能な X 線回折計 (Stoe, Stadi P-System) を用いて室温で透過型で捕らえた。測定パラメータは次のように設定された：波長：Cu - K アルファ 1、 $\lambda = 15.4056 \text{ nm}$ ；測定領域： 14° (2 シータ) ~ 90° (2 シータ) (1 レンジ)、オメガ (fix) 40° ；測定時間： $3 \times 600 \text{ s}$ ；発生器：40 kV 30 mA；モノクロメータ：ゲルマニウム；検出器：IPPSD (Stoe, Darmstadt)。

30

【0101】

白金 - 粒度決定

白金粒子の平均粒度は、透過型電子顕微鏡 (HRTEM) の写真に基づいて評価した。このために、白金粒子の粒度を、複数の画像に基づいて画像加工ソフトウェア及び公知のスケールファクタを用いて、球形の粒子であると仮定して手動で決定した。

【0102】

細孔容積

水銀ポロシメトリを用いた細孔容積の測定は、次の測定器を用いて決定した：ThermoFisher Scientific PASCAL 140 (4 bar までの低圧) 及び PASCAL 440 (4000 bar までの高圧)。

40

【0103】

細孔容積の評価のために、次のソフトウェアを使用した、SOLID Version 1.3.3 (08.02.2012)。校正のための参照材料として、細孔直径 75 nm を示す多孔質のガラス球を使用した。

【0104】

圧力を連続的に高め、この際に、制御が押し込みの検出の際に自動的に圧力上昇速度を

50

低める、いわゆるPASCALモード（SOLID中の標準調節、押し込みについて：6及び押し出しについて：8）。この評価はウォッシュバーン法によって行われた：使用した水銀の密度、温度、表面張力及び接触角若しくはそのために使用された値。水銀の密度は、プログラムによって温度に相応して自動的に算出される。表面張力について標準的に0.484 N/mが調節され及び接触角について141.1°が調節される。試料は測定前に120で24時間加熱される。次いで、この機器自体が試料を充填する前に膨張計を10分間0.01 kPaの絶対圧で排気する。

【0105】

比表面積BET

比表面積（BET）を、次の測定機器により測定した：Quantachrome NOVA 3200e。BET測定の評価は、ISO 9277のポイント8での基準にしたがって行った。

10

【0106】

試料準備及び排気は、200でかつ<200 mbarの圧力で1時間行った。等温線を決定する方法は、容量的に不連続であった。吸着剤として、4.0の純度及び30 ppmvの湿度の窒素を使用した。この評価は多点測定によって行われた。参照材料として、製造元Quantachromeのアルミナ、SARM-13及びSARM-214iを使用した。

【0107】

実施例

次に、本発明を、実施例及び図面を用いて詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

20

【0108】

【図1】燃料電池のハニカム縦断面図で示す水素/酸素-燃料電池の略図。

【図2】階層的な多孔性を示す黒鉛化された炭素粒子の走査型電子顕微鏡写真。

【図3】多孔質の炭素材料の細孔サイズ分布についてのグラフ。

【図4a】黒鉛化後の、白金粒子で覆われた炭素粒子のTEM写真。

【図4b】図4aの炭素粒子の基底面縁部の現象形態を説明するための図式的なスケッチ。

【図5】本発明による炭素電極のサイクリックボルタンモグラムと比較した、白金で覆われた従来の炭素電極のサイクリックボルタンモグラム。

【図6】白金被覆なしの本発明による炭素材料と比較した、白金被覆なしの従来の炭素電極のサイクリックボルタンモグラム及びサイクル数に伴う進展。

30

【図7】Pt被覆及び炭素材料の結晶構造のTEM写真。

【図8】本発明による、白金で覆われた複数の担持触媒のXRD詳細スペクトル。

【0109】

図1に図式的に示されたPEM燃料電池のセル1は、運転時に水素が押しよせる多孔質アノード2と、運転時に酸素が押しよせる多孔質カソード3とを備える。両方の電極2、3の重要な構成要素は、それぞれ活性層4、5であり、これらの中でそれぞれアノード反応（層4）、カソード反応（層5）が進行する。

【0110】

これらの活性層4、5は、電極触媒用の担体として多孔質炭素からなり、この電極触媒は、両方の場合に純粋な非合金の白金からなる。両方の活性層4、5の間には、電解質6が、スルホン化されたテトラフルオロエチレンポリマー（PTFE）からなる約50 μmの厚みのプロトン伝導性膜の形で設けられている。電解質6は、活性層4から活性層5へのプロトン伝導を保証する。

40

【0111】

活性層4には水素が供給され、かつ活性層5には酸素が供給される。ガス供給の均一化のため、活性層4、5には導電性炭素織物からなるそれぞれ1つの拡散層7が設けられていて、この導電性炭素織物は板状の集電体8に隣接している。

【0112】

活性層4、5は、白金で覆われている多孔質の黒鉛化された炭素粒子からなる。本発明

50

の貴金属ナノ粒子で覆われた炭素材料は、両方の多孔質層 4、5 の製造にとって適しているが、酸素側の活性層 5 の製造のために特に適していることが明らかになる。鑄型法を基礎とするこの製造は、次に実施例を用いて詳細に説明する。

【0113】

階層的な細孔構造を示す鑄型材料の製造

鑄型材料の製造は、通常の CVD スート堆積法によって行われる。この場合、火炎加水分解バーナーに、 SiO_2 粒子の形成用の投入材料として SiCl_4 並びに燃料ガスとして酸素及び水素を供給する。バーナー火炎内に形成された、ナノメートル範囲のサイズを示す SiO_2 一次粒子は、程度に差はあるが球形のアグリゲイト及びアグロメレイトにまとまって堆積する。この「二次粒子」は、多様な数の一次粒子からなり、したがって原則として広い粒度分布を示す。二次粒子の内部に（一次粒子の間に）は、ナノメートル範囲の特に小さな中空部及び細孔が存在し、つまりいわゆるメソ孔が存在し、それに対して、個々の二次粒子の間には、 $400\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の一般的な内径を示すマクロ孔が形成される。

10

【0114】

スート堆積法の過程で、堆積面に層状に多孔質 SiO_2 ブランクが（いわゆる SiO_2 スート体として）堆積される。この堆積プロセスの間に、ブランク表面上では約 1200 の平均温度が生じるので、 SiO_2 スート材料は、（石英ガラスの密度 2.21 g/cm^3 を基準として）約 22% の低い平均相対密度を示す。

20

【0115】

低い密度のために、多孔質のスート材料は容易に粉碎することができる。非球形の、小板状のスート粒子が得られ、このスート粒子は、顕微鏡により観察して、 SiO_2 一次粒子からなる多数の球形のアグリゲイトから構成され、このアグリゲイトは焼結ネック部を介して互いに結合されていて、こうして「スート骨格」又は「鑄型骨格」を形成する。これらのスート粒子は、更なる製造プロセスにおいて鑄型材料粒子として使用される。このスート粒子は、製造によって、先に説明したような階層的な細孔構造を示す異方性の材料分布を示す。

【0116】

鑄型材料の炭素前駆物質による含浸

スート粒子をピッチからなる微細に粉碎された粉末と体積比 $1:1$ （ピッチ：スート粒子）でミキサーによって互いに均一に混合する。混合時間は約 5 分である。引き続き、この粒子混合物を 300 の温度に加熱する。低粘度のピッチは、スート粒子の細孔内に入り込み、かつスート粒子に浸透する。ピッチとスート粒子との体積比は、この場合、浸透の後に特記するほどの空いた細孔体積が残らない程度にピッチが細孔を満たすように選択される。約 30 分の浸透時間の後に、細孔の浸透は十分に完了されている。 SiO_2 スート粒子の細孔は、粘性のピッチ材料で十分に充填されている。

30

【0117】

その後、温度を窒素下でゆっくりと 700 に高め、ピッチを炭素に還元（炭化）する。この際に当初のピッチ層は収縮し、その後で、低い微細孔性を示しかつ平均して約 50 nm の厚みを示す薄い炭素層が形成される。

40

【0118】

冷却後に、黒鉛化された炭素からなる層でいたるところ覆われている SiO_2 スート粒子からなる多孔質の鑄型骨格からなる軽度に多孔質の複合材料が得られる。引き続き、この複合材料を 2 モルの NaOH 溶液からなる浴に導入することにより、 SiO_2 鑄型骨格を除去する。

【0119】

SiO_2 材料をエッチングにより除去した後、この材料を洗浄し、乾燥する。多孔質の炭素からなるフレークが得られる。以前は SiO_2 鑄型骨格により覆われていた体積は、今や小さな及び大きな鑄型外細孔からなる 1 つのまとまった細孔空間を形成し、これらの細孔が炭素材料の全体の体積を貫いている。

50

【 0 1 2 0 】

このように作製された中間製品は、多様なサイズの多数のまとまった細孔及び中空部を備えたスポンジ構造を示す。これらの中空部は、壁の厚みが 500 nm を越えない線条細工状の壁部により取り囲まれている。これを、衝撃流ミルの使用下で穏やかに砕きかつ粉碎して、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒度を示す粒子状の多孔質の炭素材料にする。

【 0 1 2 1 】

黒鉛化のために、鋳型材料を取り除いた粒子状の多孔質の炭素材料を、 2400 の黒鉛化温度に加熱する。炭素中間製品のスポンジ構造のため及び安定な壁部に基いて、炭素材料の黒鉛化の際にマクロ孔の細孔分布はほとんど変化しない。ミクロ孔はほとんど消失するので、炭化された炭素材料の場合よりも低い全体の細孔容積が生じる。高い黒鉛化度を示す多結晶質の炭素からなる黒鉛化された粒子状の多孔質の炭素材料が得られる。

10

【 0 1 2 2 】

図 2 の R E M 写真は、この種の炭素粒子の、大きく拡大した構造及び細孔分布を示す。

【 0 1 2 3 】

$0.1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内のサイズの比較的大きな中空部 25 (マクロ孔) が線条細工状の壁部により取り囲まれているスポンジ構造が認識できる。その他に、多数の比較的小さな中空部又は通路 24 が見られ、ミクロ孔は認識できない。細孔空間は、炭素粒子の体積の 80% をいくらか越える。B E T 法による内部の比表面積の測定は、約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ の測定値を示す。炭素材料の行われた黒鉛化は、中空部 25 及び通路 24 の縁部は角張った外観を示し、黒鉛化の前のように丸くはないことを示す。

20

【 0 1 2 4 】

このスポンジ構造は、全ての空間方向に延び、かつ近似的に当初の SiO_2 鋳型骨格の材料分布のネガ型の写像を表す。このスポンジ構造は、階層的な細孔構造を示す。この細孔構造は、とりわけ、除去された鋳型材料が、互いに三次元的に橋かけされているメソ孔範囲及びマクロ孔範囲の中空部を残すことにより生じる。この橋かけされた中空部を取り囲む炭素堆積物は、主に低気孔率の、多結晶質の黒鉛化された炭素からなる。

【 0 1 2 5 】

個々の中空部が閉じておらず、他のメソ孔及びマクロ孔と流体を通すように結合されていることが重要であるので、スポンジ構造内に及びスポンジ構造上に固定された触媒作用する物質に電解質は到達することができ、かつ水又は他の反応生成物を有効に搬出することができる。

30

【 0 1 2 6 】

図 3 のグラフは、黒鉛化された多孔質の炭素材料の細孔サイズ分布を示す。左側の縦座標には、 $[\text{cm}^3/\text{g}]$ で示す累積細孔容積 V_0 がプロットされ、かつ右側の縦座標には、 $[\text{nm}]$ で示す細孔直径 D に対して $[\%]$ で示す相対的な細孔体積 V_r がプロットされている。細孔サイズ分布の第 1 の極大は、 $50 \sim 60\text{ nm}$ のメソ孔範囲にあり、細孔サイズ分布の第 2 の極大は、 $500 \sim 600\text{ nm}$ の細孔サイズでマクロ孔範囲にあることが認識できる。約 10000 nm までの細孔直径を示す、一定数の比較的大きな細孔も存在する。 $100 \sim 10000\text{ nm}$ のオーダーのマクロ孔は、約 $2.1\text{ cm}^3/\text{g}$ の全体の細孔容積を生じ (ゼロラインとライン 31 との間の累積細孔容積の差)、この場合、細孔容積の最大部分は $100 \sim 5000\text{ nm}$ のオーダーのマクロ孔に配分され、これは約 $1.93\text{ cm}^3/\text{g}$ の全体の細孔容積を生じ (ライン 31 と 32 との間の累積細孔容積の差)、つまり約 $2.27\text{ cm}^3/\text{g}$ の全体の細孔容積の約 92% である。示された測定結果は水銀ポロシメータ測定により得られた。

40

【 0 1 2 7 】

スポンジ構造の高い黒鉛化度は、六方晶の結晶構造を示す (002) 基底面間隔 d_{002} が 0.338 nm 未満であることで現れる。この間隔は、図 8 に示されたように、X 線撮影法による黒鉛化された炭素材料の (002) 面の回折線に基づいて決定される。

【 0 1 2 8 】

比較的高い黒鉛化度は、炭素材料の比較的高い耐食性に寄与する。この効果は、黒鉛類

50

似の層状構造の基底面の端部がガラス炭素の場合と類似して部分的に閉じていることにより更に強化される。このことを、例示的に、黒鉛化の後に白金粒子31で覆われた炭素粒子の図4aの、極端に大きく拡大されたTEM写真が示す。白金粒子は暗灰色の色調で認識できる。これらの白金粒子は、比較的均一に分布していて、約2nmの平均サイズを示す。

【0129】

炭素粒子の基底面は、軽度に変造された透過する面として認識することができる。基底面の縁部（丸で印されている）はU字形に折り曲げられて見えるので、遊離端部32は黒鉛層の方向に引き返している。それにより、この基底面の端部は閉じられている。

【0130】

図4bは、通常の黒鉛組織の場合の基底面の端部33の縁部の推移と比べた、基底面の端部32の折れ曲がり及び閉鎖をスケッチを用いて示す。

【0131】

多結晶質の黒鉛化された炭素材料の粒界は、損傷されていない結晶と比較して相対的に損傷された区域を形成する。後続する活性化のために、黒鉛化された粒子状の多孔質の炭素材料は、空气中で約450の温度で2時間の活性化処理に供される。それにより、黒鉛化された炭素材料は構造選択的に活性化され、この場合、主にクリスタリット粒界に反応性の表面基が生じ、この表面基に触媒又は触媒前駆体が優先的に固定されかつ集積される。

【0132】

黒鉛化された炭素材料の貴金属ナノ粒子による被覆

炭素材料の被覆は、シュウ酸白金（Pt - オキサラート）の使用下で行われる。

【0133】

シュウ酸白金の製造

Pt - オキサラートの製造は、水中での $H_2[Pt(OH)_6]$ とシュウ酸との反応によって行われる。脱イオン水54.29g並びに $H_2[Pt(OH)_6]$ （Pt 10.0g；50mmol）18.01gを250mlの三口フラスコ中に、開始剤として0.04Pt - オキサラート溶液（Pt 0.24mmol）と共に室温で攪拌（250rpm）しながら添加した。この懸濁液を、23から始めて水浴中で20分間で40に加熱した。この懸濁液を、この温度で5時間保持し、1時間毎にシュウ酸二水和物2.568gの量を絶え間なく攪拌しながら添加した。攪拌しながら20に冷却した後で、この懸濁液を0.2μmの薄膜フィルタで濾過した。この濾過は30分間で行われ、かつ0.5gの濾過残留物が生じた。13.40%のPt含有率を示すPt - オキサラート溶液74.49gが得られ、これは99.82%のPt収率に相当した。

【0134】

炭素担体材料上にシュウ酸白金の固定

容器中で、黒鉛化されかつ活性化された炭素粒子50gに、連続的に混合しながら、10.12%の白金含有率を示すシュウ酸白金溶液42.37gを滴加する。この場合、Pt含有溶液の溶液量は、実験により、この量が、いわゆるインシピエントウェットネス法（incipient wetness-Methode）による材料の細孔比容積に一致するように設定され、これは所定の細孔容積が、この溶液によって完全に充填されることを意味する。

【0135】

溶液の均一な分配を保証するために、溶液全部を添加する間又は添加した後に、塊になることなく均一に湿りかつ流動性の材料が生じるまで、Pt溶液を染み込ませた炭素材料を十分に混練する。

【0136】

引き続き、Pt溶液を染み込ませた湿った炭素材料を、それぞれ、150と235での2つの温度段階で、2.5時間の全体の時間にわたり、不活性ガス（ N_2 ）下で炉内で乾燥し、焼成する。Ptオキサラートを金属白金に分解するため、この窒素雰囲気は十分に還元性に作用する。Pt粒子にオストワルド熟成は起こらないため、2nmの平均サ

10

20

30

40

50

イズを示す Pt ナノ粒子を含む白金の微細に分散された分散体を得られる。

【0137】

炭素材料の表面の先行する活性化により生じた大きな活性表面は、アグロメレイトを含まない分配のため及び炭素材料に Pt ナノ粒子を強固に固定するために寄与する。この場合、Pt ナノ粒子の集積は、ナノ粒子の辺及び角の領域で並びにクリスタリット粒界で現れる。そこには、Pt ナノ粒子相互の極めて小さな間隔でのパールネックレスのような相互の連なりが形成される。

【0138】

図7のTEM写真は、白金粒子で覆われた炭素粒子を示す。ここでは白金粒子は明色の点として現れている。糸状の構造71が認識される（いわゆる「パール構造」）。これは、例えば粒界のような活性化された表面構造に沿った白金粒子の微細に分配された狭い相互のつながりにより形成される。

10

【0139】

測定結果

担持触媒の電気化学的挙動は、回転するディスク型電極を用いサイクリックボルタンメトリー測定により説明される。この場合、電解質中で作用電極（＝測定電極）に上昇する電位及び引き続き低下する電位を印加し、それに依存して電流強度を記録する。作用電極の電位は、参照電極に対して決定される。

【0140】

電気活性物質は、特徴的な電位で酸化又は還元され、これは、額に応じた最大の電流値で現れる。1つのサイクルで複数の電流極大が生じる場合、これは、この物質が複数の段階で酸化又は還元されることを示唆することができる。それに属する電圧値は、それぞれアノード側とカソード側で、酸化電位と還元電位に相当する。ただし、電荷は、触媒担体材料の表面から触媒担体材料の表面へ伝達されることもある。

20

【0141】

電位の変化速度（電位の掃引速度）は、測定結果に影響を及ぼす。例えば高い電位の掃引速度では、電解質又は電極構造体中でのイオン輸送における制限が、低い掃引速度の場合よりもより早くははっきり現れることがある。

【0142】

したがって、ボルタンモグラムは、電流 - 電圧曲線であり、この場合、縦座標には測定された電流（Aで示す）が印加された電圧（Vで示す）に対してプロットされている。

30

【0143】

図5の図面には、白金用の担体として本発明による多孔質炭素材料であるが、それぞれアノードとして及びカソードとして使用して測定されたサイクリックボルタンモグラムと比較した、白金用の担体として多孔質の炭素材料からなる市販の電極（Johnson Matthey 社；商品名「HiSpec」；以後「標準」と表す）のサイクリックボルタンモグラムが表されている。見やすくするために、図5では、本発明による担持触媒 P5 - K 及び標準材料 H5 - K についての両方のカソードのボルタンモグラムの推移が特に示されている。この場合、白金被覆は次のようである：

P5 - K：標準カソード： $120 \text{ cm}^2 \text{ Pt} / \text{cm}^2 = 0.040 \text{ m}^2 \text{ Pt} / \text{mg Pt}$

40

H5 - K：本発明によるカソード： $122 \text{ cm}^2 \text{ Pt} / \text{cm}^2 = 0.041 \text{ m}^2 / \text{mg Pt}$

【0144】

ボルタンモグラムは、それぞれ 0.0 ~ 1.2 V で印加された電圧の電位範囲で、標準水素電極（SHE）に対する作用電極について、50 mV / s の掃引速度で測定されていて；この場合、縦座標には電流密度 j （A / cm^2 で示す）が電圧 U （V で示す）に対してプロットされている。

【0145】

この電流密度 - 電圧曲線は、特徴的な領域 A、B、C 及び D を示し、これらの領域は、多様な逆転電位で電極の電気化学的挙動を反映し、かつ次に詳細に説明される。

50

【0146】

例えば、領域Aでの電流上昇は、Pt粒子の水素による負荷に起因する。この面積分は、使用可能な活性Pt表面についての定性的な尺度である。

【0147】

領域Bでの電流上昇は、炭素-担体材料の腐食に起因すると見なされる。これは、逆転電位がより高くなればそれだけより顕著になる。1.2Vの逆転電位の最大値では、標準電極H5-Kの場合に、既に担体材料の顕著な劣化が起こる。本発明による電極材料P5-Kの場合、この逆転電位では電流上昇はまだ認識できない。更に、この分解は本発明による電極材料の場合に、1.45V～約1.50Vの逆転電位ではじめて生じることが判明した。したがって、本発明による電極材料は、目立った分解なしで約0.25V高い過電圧を許容し、これは、黒鉛化された担体材料のより高い耐食性に起因すると見なすことができる。

10

【0148】

図6は、領域Bについてサイクル数に伴う電荷変換（炭素担体分解）の進展を示す。この場合、図5の測定の場合でも使用された（しかし貴金属被覆なし）従来の炭素担体材料の、本発明による担持触媒材料（同様に貴金属被覆なし）と比べたサイクリックボルタンモグラムがプロットされている。これは、0.0～1.8Vの印加された電圧の電位範囲で100mV/sの掃引速度で測定された。対向電極として白金ワイヤを使用し、参照電極としてAg/AgClを用い；電解質は2M硫酸である。

20

【0149】

61で示されたボルタンモグラムは標準材料に関して測定された；符号62で示されたボルタンモグラムは、本発明による電極の炭素担体材料に属する。図6においてa、b及びcで表されているそれぞれ3つの測定を行った。これらの測定は、次のようにそれぞれのサイクル数で区別される：

「a」= 2サイクル

「b」= 25サイクル

「c」= 50サイクル

【0150】

このことから、従来の炭素担体材料の場合では、2サイクル（曲線61a）と50サイクル（曲線61c）との間で、殊にBで示された上側の領域で、つまり炭素担体材料の酸化による分解の領域で劇的な悪化が生じることが明白である。それに対して、本発明による炭素材料のボルタンモグラム62a、62b及び62cはほとんど区別がつかず、かつ図6では実際に重なり合っている。

30

【0151】

本発明による炭素材料の僅かな変化は、高い黒鉛化度及び（002）基底面の閉鎖に起因すると見なすことができる。

【0152】

この高い黒鉛化度についての示唆は、図8の多様な白金被覆を備えた本発明による炭素材料のX線回折計による分析（XRD測定）も示している。ここでは、相対強度Int.（相対単位）が回折角範囲2シータに対してプロットされている。同じ炭素担体を備えるが白金被覆の作製の異なる手法による4種の試料が分析された、つまり：

40

K1 白金-オキサラートを用いて、Pt 40.32質量%

K2 白金-エチルアミンを用いて、Pt 10.13質量%

K3 白金-オキサラートを用いて、Pt 8.96質量%

K4 白金-オキサラートを用いて、Pt 9.03質量%

この質量の記載は、それぞれ担持触媒の全質量を基準とする。

【0153】

約26.3度の角度での（002）黒鉛面の回折線は、C1で表されている。これは全ての試料の場合に似ている。高度に整列した2H黒鉛の場合の相応する回折線に対して相対的にこの状態から、黒鉛化度を読み取ることができる。これは338pm未満の基底面

50

間隔により特徴付けられる。回折線 C 1 の幅は、クリスタリットサイズについての尺度である。この幅が低くなればそれだけ、平均クリスタリットサイズはより大きくなる。

【 0 1 5 4 】

白金結晶について特徴的な回折線は、P t 1、P t 2、P t 3 及び P t 4 で印されている。試料 K 2 だけが、これらの特徴的な回折線において回折極大を示すが、試料 K 1、K 3 及び K 4 は示さないことを認識できる。これは、白金 - オキサートの使用下で覆われた担持触媒の場合に、白金結晶は X 線撮影法により非晶質である、つまり 1 ~ 3 nm の範囲内の粒度を示すという証拠である。それに対して、白金 - エチルアミンの使用下で白金被覆を行った試料 K 2 の場合には、得られた白金結晶は、白金結晶について特徴的な回折線を示すほど大きい。

10

【 図 1 】

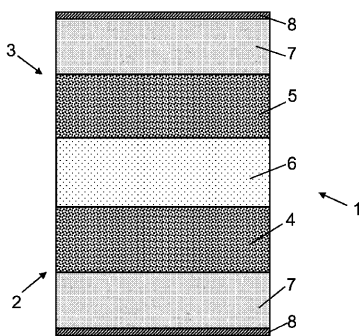


Fig. 1

【 図 3 】

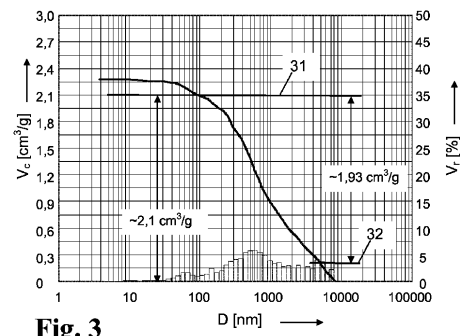


Fig. 3

【 図 2 】

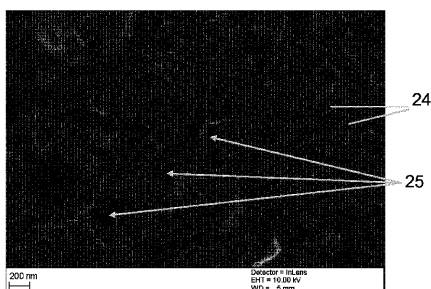
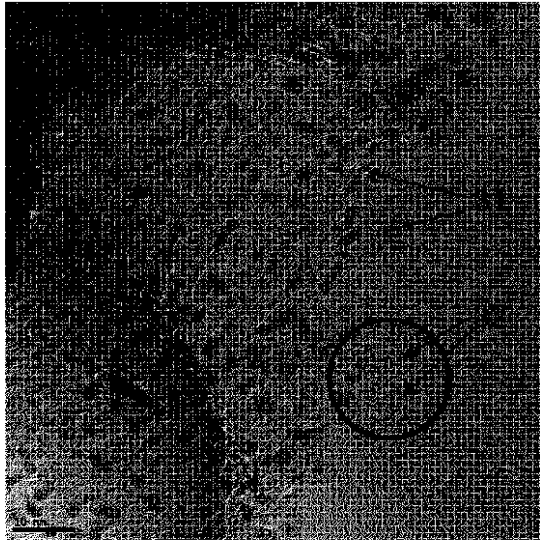
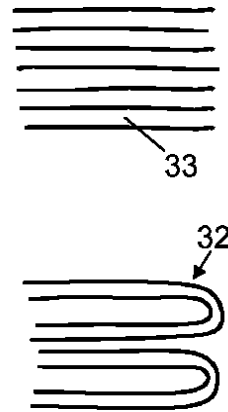


Fig. 2

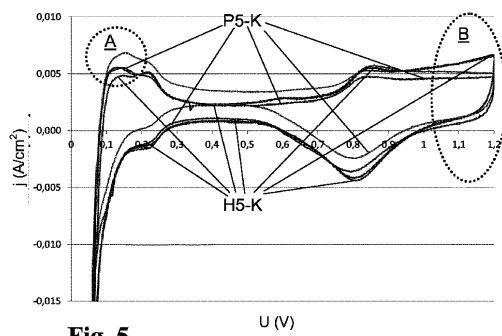
【 図 4 a 】

**Fig. 4a**

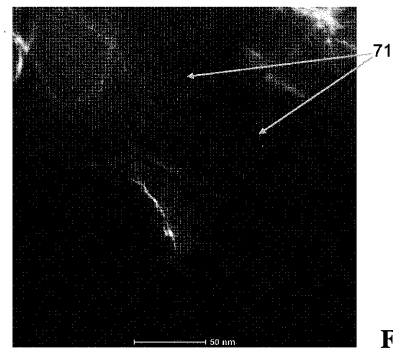
【 図 4 b 】

**Fig. 4b**

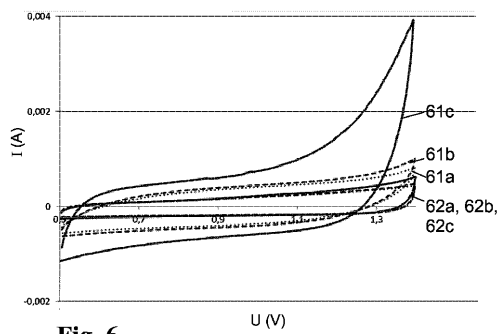
【 図 5 】

**Fig. 5**

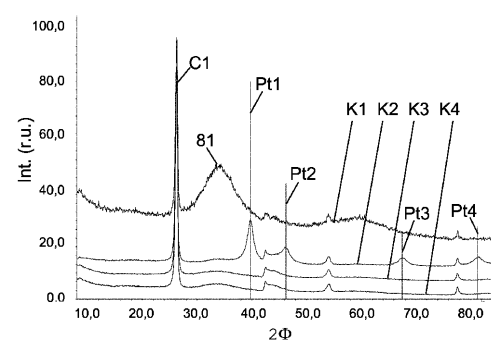
【 図 7 】

**Fig. 7**

【 図 6 】

**Fig. 6**

【 図 8 】

**Fig. 8**

【手続補正書】

【提出日】平成29年4月7日(2017.4.7)

【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】

次の方法工程：

- (a) 無機の鋳型素材からなる多孔質の鋳型骨格の準備、
- (b) 炭素前駆体による前記多孔質の鋳型骨格の含浸、
- (c) 前記炭素前駆体の熱処理、
- (d) 粒子状の多孔質の炭素材料の形成下での前記鋳型骨格の除去、及び
- (e) 触媒作用物質による前記粒子状の多孔質の炭素材料の被覆

を含む、金属ナノ粒子で覆われた多孔質の黒鉛化された炭素材料、殊に電気化学的用途のための金属ナノ粒子で覆われた多孔質の黒鉛化された炭素材料の製造方法において、

・ 方法工程(c)での前記炭素前駆体の熱処理は、炭化温度での前記炭素前駆体の炭化を含み、

・ 前記粒子状の多孔質の炭素材料を、前記炭化温度より高い黒鉛化温度で黒鉛化して、粒子状の多孔質の黒鉛化された炭素材料にし、

・ 前記黒鉛化された炭素材料を、酸化作用する雰囲気中で活性化処理に供し、

・ ここで、前記黒鉛化された炭素材料は、少なくとも $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を示す階層的な細孔構造を示し、ここで、前記細孔容積の少なくとも75%は、 $100 \sim 5000 \text{ nm}$ のサイズ範囲のマクロ孔に該当する

ことを特徴とする、金属ナノ粒子で覆われた多孔質の黒鉛化された炭素材料の製造方法。

【請求項2】

方法工程(a)での前記鋳型骨格の準備は、出発材料から火炎加水分解又は熱分解により、無機の鋳型素材からなる多孔質の粒子を作製し、かつこの多孔質の粒子を気相から鋳型骨格の形成下に堆積させる措置を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記黒鉛化温度は、 $1400 \sim 2500$ の範囲の温度範囲にあることを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記黒鉛化された炭素材料の前記活性化処理を、酸素含有雰囲気中で、かつ $400 \sim 500$ の高めた温度で行うことを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

方法工程(d)での前記鋳型骨格の除去の後に得られた、前記多孔質の炭素材料は、 $20 \text{ m}^2/\text{g} \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積(BET)を示すことを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

$20 \mu\text{m}$ 未満の粒度を示す粒子状の多孔質の炭素材料を黒鉛化し、ここで、前記粒度の調節のために、前記多孔質の炭素材料を、前記鋳型骨格の除去の前又は除去の後で粉砕することを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

触媒作用物質として、白金族から選択される貴金属、又は前記貴金属の合金を使用することを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

方法工程(e)での触媒作用物質による被覆は、貴金属化合物の溶液を前記炭素材料に

施し、かつ前記多孔質の炭素材料上での触媒作用する粒子の堆積物の形成下で分解処理に供する措置を含むことを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記分解処理を 300 未満の温度で行うことを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

方法工程 (e) での触媒作用物質での被覆の際に、 $1 \sim 10 \text{ nm}$ の平均サイズを示す貴金属ナノ粒子が作製されることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

触媒作用物質で被覆された、多孔質の黒鉛化された炭素材料からなる導電性担体を含む担持触媒において、前記多孔質の黒鉛化された炭素材料は、多結晶質の炭素からなり、前記多結晶質の炭素は、 0.338 nm 未満の基底面間隔 d_{002} により定義される黒鉛化度を示し、かつ少なくとも $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を示す階層的な細孔構造を示し、ここで、前記細孔容積の少なくとも 75% は、 $100 \sim 5000 \text{ nm}$ のサイズ範囲のマクロ孔に該当することを特徴とする、担持触媒。

【請求項 12】

前記多孔質の黒鉛化された炭素材料は、 $5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積 (BET) を示すことを特徴とする、請求項 11 に記載の担持触媒。

【請求項 13】

前記多孔質の黒鉛化された炭素材料は、 $20 \mu\text{m}$ 未満の平均粒度を示す粒子の形で存在することを特徴とする、請求項 11 又は 12 に記載の担持触媒。

【請求項 14】

前記多孔質の黒鉛化された炭素材料は、シェラー法により測定して、少なくとも 20 nm の寸法を示すクリスタリットを有することを特徴とする、請求項 11 から 13 までのいずれか 1 項に記載の担持触媒。

【請求項 15】

触媒作用物質として、白金族から選択される貴金属又は前記貴金属の合金が設けられていて、かつ前記貴金属は、 $1 \sim 10 \text{ nm}$ の平均サイズを示す貴金属ナノ粒子の形で存在することを特徴とする、請求項 11 から 14 までのいずれか 1 項に記載の担持触媒。

【請求項 16】

前記貴金属粒子は、クリスタリット粒界の領域内に堆積されていることを特徴とする、請求項 11 から 15 までのいずれか 1 項に記載の担持触媒。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/061669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J37/08 B01J37/14 B01J23/38 B01J23/42 B01J35/00
B01J35/10 B01J37/02 C01B31/02 C01B31/04 H01M4/92

ADD.

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)

B01J C01B 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 practicable, 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.
Y	WO 2013/117725 A1 (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE]) 15 August 2013 (2013-08-15) cited in the application page 4, line 17 - line 33 page 12, line 29 - line 32 page 13, line 1 - line 19 -----	1-16
Y	US 2013/209891 A1 (NEUMANN CHRISTIAN [DE] ET AL) 15 August 2013 (2013-08-15) paragraphs [0004], [0051], [0054], [0061] - [0064] -----	1-16
X	US 6 780 350 B1 (KODAS TOIVO T [US] ET AL) 24 August 2004 (2004-08-24) claim 4 -----	8

☐ 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 application or patent 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

29 June 2015

Date of mailing of the international search report

20/07/2015

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

Zieba, Roman

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/061669

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013117725 A1	15-08-2013	CA 2861412 A1	15-08-2013
		CA 2861448 A1	15-08-2013
		CN 104093482 A	08-10-2014
		CN 104159666 A	19-11-2014
		DE 102012102120 A1	08-08-2013
		EP 2626131 A1	14-08-2013
		EP 2812110 A1	17-12-2014
		EP 2812114 A1	17-12-2014
		JP 2015511876 A	23-04-2015
		JP 2015513449 A	14-05-2015
		KR 20140126330 A	30-10-2014
		KR 20140133824 A	20-11-2014
		US 2015017555 A1	15-01-2015
		US 2015050583 A1	19-02-2015
		WO 2013117192 A1	15-08-2013
		WO 2013117725 A1	15-08-2013
US 2013209891 A1	15-08-2013	CN 103168002 A	19-06-2013
		DE 102010049249 A1	26-04-2012
		EP 2632853 A1	04-09-2013
		TW 201238891 A	01-10-2012
		US 2013209891 A1	15-08-2013
		WO 2012055731 A1	03-05-2012
US 6780350	B1	24-08-2004	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/061669

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B01J37/08 B01J35/10	B01J37/14 B01J37/02
	B01J23/38 C01B31/02	B01J23/42 C01B31/04
	B01J35/00 H01M4/92	
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B01J C01B 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2013/117725 A1 (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE]) 15. August 2013 (2013-08-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 17 - Zeile 33 Seite 12, Zeile 29 - Zeile 32 Seite 13, Zeile 1 - Zeile 19 -----	1-16
Y	US 2013/209891 A1 (NEUMANN CHRISTIAN [DE] ET AL) 15. August 2013 (2013-08-15) Absätze [0004], [0051], [0054], [0061] - [0064] -----	1-16
X	US 6 780 350 B1 (KODAS TOIVO T [US] ET AL) 24. August 2004 (2004-08-24) Anspruch 4 -----	8
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "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) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "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 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29. Juni 2015		20/07/2015
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 Zieba, Roman

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/061669

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013117725 A1	15-08-2013	CA 2861412 A1	15-08-2013
		CA 2861448 A1	15-08-2013
		CN 104093482 A	08-10-2014
		CN 104159666 A	19-11-2014
		DE 102012102120 A1	08-08-2013
		EP 2626131 A1	14-08-2013
		EP 2812110 A1	17-12-2014
		EP 2812114 A1	17-12-2014
		JP 2015511876 A	23-04-2015
		JP 2015513449 A	14-05-2015
		KR 20140126330 A	30-10-2014
		KR 20140133824 A	20-11-2014
		US 2015017555 A1	15-01-2015
		US 2015050583 A1	19-02-2015
		WO 2013117192 A1	15-08-2013
		WO 2013117725 A1	15-08-2013

US 2013209891 A1	15-08-2013	CN 103168002 A	19-06-2013
		DE 102010049249 A1	26-04-2012
		EP 2632853 A1	04-09-2013
		TW 201238891 A	01-10-2012
		US 2013209891 A1	15-08-2013
		WO 2012055731 A1	03-05-2012

US 6780350 B1	24-08-2004	KEINE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B 32/21 (2017.01)	C 0 1 B 32/21	
C 0 1 B 32/23 (2017.01)	C 0 1 B 32/23	
B 0 1 J 37/03 (2006.01)	B 0 1 J 37/03	Z
B 0 1 J 23/42 (2006.01)	B 0 1 J 23/42	M
H 0 1 M 8/10 (2016.01)	B 0 1 J 37/02	3 0 1 M
H 0 1 M 4/88 (2006.01)	H 0 1 M 8/10	
H 0 1 M 4/86 (2006.01)	H 0 1 M 4/88	K
H 0 1 M 4/92 (2006.01)	H 0 1 M 4/86	B
	H 0 1 M 4/92	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,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,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100098501

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 クリスティアン ノイマン

ドイツ連邦共和国 フンゲン アム グレンツヴァル 3 0

(72)発明者 イェルク ベッカー

ドイツ連邦共和国 ニッダタール ヴァルトシュトラッセ 1 6

(72)発明者 ザシャ ピハン

ドイツ連邦共和国 アシャッフエンブルク ベートーフェンシュトラッセ 4 5

(72)発明者 リヒャート ヴァルター

ドイツ連邦共和国 アルツェナウ ハイデヴェーク 1 1

(72)発明者 ヴァルター レスィヒ

ドイツ連邦共和国 ゲルンハウゼン アム リュッカーズベルク 3 5

(72)発明者 フローリアン エヴァイナー

ドイツ連邦共和国 ハナウ ビューデスハイマー リング 6 アー

(72)発明者 ライナー キーメル

ドイツ連邦共和国 ランゲンゼルボルド フェルトベアクリング 1 1 9

(72)発明者 ガブリエレ プジビラ

ドイツ連邦共和国 ハナウ ヘアマン - エーラーズ - シュトラッセ 1 0 1

(72)発明者 クリスティアン プロイアー

ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット オーサンシュトラッセ 4

(72)発明者 マーク ノイシュツ

ドイツ連邦共和国 ミュールタール ダッテリッヒヴェーク 1 7

Fターム(参考) 4G146 AA02 AA16 AB01 AB10 AC02A AC04A AC07A AC11A AC12A AC14A

5H126 BB06