

(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2012-524979

(P2012-524979A)

(43) 公表日 平成24年10月18日 (2012. 10. 18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/90 (2006.01)	H O 1 M 4/90 B	4 G 1 6 9
H O 1 M 4/86 (2006.01)	H O 1 M 4/86 M	5 H O 1 8
B O 1 J 23/42 (2006.01)	H O 1 M 4/90 Y	5 H O 2 6
H O 1 M 8/10 (2006.01)	B O 1 J 23/42 M	
	H O 1 M 8/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)		

(21) 出願番号 特願2012-507418 (P2012-507418)
(86) (22) 出願日 平成22年4月23日 (2010. 4. 23)
(85) 翻訳文提出日 平成23年12月16日 (2011. 12. 16)
(86) 国際出願番号 PCT/US2010/032204
(87) 国際公開番号 W02010/124186
(87) 国際公開日 平成22年10月28日 (2010. 10. 28)
(31) 優先権主張番号 61/172, 111
(32) 優先日 平成21年4月23日 (2009. 4. 23)
(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 100128495
弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機顔料による触媒粒径制御

(57) 【要約】

ナノスケールの触媒粒子の薄膜を有するマイクロ構造担持ウィスカーを含むナノ構造要素を含む燃料電池触媒が提供され、ナノスケールの触媒粒子の薄膜は、白金又は白金合金などの食材材料を含む第1層と、ペリレンレッド又はフタロシアニンなどの芳香族有機顔料のような真空昇華可能な有機分子固体を含む第2層と、を交互に適用することにより作製される。

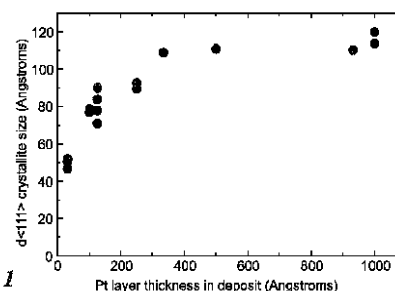


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノスケールの触媒粒子の薄膜を有するミクロ構造担持ウィスカーを含むナノ構造要素を含む燃料電池触媒であって、前記ナノスケールの触媒粒子の薄膜は、第 1 層及び第 2 層を交互に適用することにより作製され、前記第 1 層が触媒材料を含み、前記第 2 層が真空昇華可能な有機分子固体を含む、燃料電池触媒。

【請求項 2】

前記触媒材料が白金を含む、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

【請求項 3】

前記触媒材料が白金の合金を含む、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

10

【請求項 4】

前記触媒材料が白金である、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

【請求項 5】

前記真空昇華可能な有機分子固体が芳香族有機顔料からなる群から選択される、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

【請求項 6】

前記真空昇華可能な有機分子固体がフタロシアニン及びペリレンレッドからなる群から選択される、請求項 5 に記載の燃料電池触媒。

【請求項 7】

少なくとも 2 つの前記第 1 層を含む、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

20

【請求項 8】

少なくとも 2 つの前記第 1 層と少なくとも 2 つの前記第 2 層とを含む、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

【請求項 9】

少なくとも 3 つの前記第 1 層を含む、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

【請求項 10】

少なくとも 2 つの前記第 1 層と少なくとも 2 つの前記第 2 層とを含む、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

【請求項 11】

前記第 1 層が 5 オングストローム～2000 オングストロームの平面相当厚を有する、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

30

【請求項 12】

前記第 1 層が 5 オングストローム～300 オングストロームの平面相当厚を有する、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

【請求項 13】

前記第 1 層が 5 オングストローム～200 オングストロームの平面相当厚を有する、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

【請求項 14】

前記第 1 層が 5 オングストローム～100 オングストロームの平面相当厚を有する、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

40

【請求項 15】

前記第 1 層が 10 オングストローム～200 オングストロームの平面相当厚を有する、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

【請求項 16】

前記第 1 層が 10 オングストローム～100 オングストロームの平面相当厚を有する、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

【請求項 17】

前記第 2 層が 5 オングストローム～2000 オングストロームの平面相当厚を有する、請求項 1 に記載の燃料電池触媒。

【請求項 18】

50

前記第2層が10オングストローム～300オングストロームの平面相当厚を有する、請求項1に記載の燃料電池触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、DOE（《米》エネルギー省）に付与されたCooperative Agreement DE-FG36-07GO17007の下、政府の支援により行われた。政府は本発明に対し特定の権利を有する。

【0002】

（関連出願の相互参照）

本出願は、その開示内容の全体を本明細書に組み込む米国特許仮出願第61/172111号（2009年4月23日出願）の利益を主張するものである。

【0003】

（発明の分野）

本開示は、散在させた有機材料を含むナノ構造薄膜（NSTF）触媒に関し、これは燃料電池触媒として有用であり得る。

【背景技術】

【0004】

米国特許第5,879,827号（この開示内容は本明細書に参考として組み込まれる）は、ナノスケールの針状触媒粒子を有するミクロ構造針状担持ウィスカーを含むナノ構造要素を開示している。この触媒粒子は、組成、合金度又は結晶度が異なり得る、異なる触媒材料が交互に並んだ層を含んでいてもよい。

【0005】

米国特許第6,482,763号（この開示内容は、本明細書に参考として組み込まれる）は、白金含有層と、CO酸化を早期に開始する第2金属の亜酸化物を含有する層とを交互に含む燃料電池電極触媒を開示している。

【0006】

米国特許第5,338,430号、同第5,879,828号、同第6,040,077号及び同第6,319,293号（これらの開示内容は本明細書に参考として組み込まれる）も、ナノ構造薄膜触媒に関するものである。

【0007】

米国特許第4,812,352号、同第5,039,561号、同第5,176,786号及び同第5,336,558号（これらの開示内容は、本明細書に参考として組み込まれる）は、ミクロ構造に関するものである。

【0008】

米国特許第7,419,741号（この開示内容は、本明細書に参考として組み込まれる）は、白金層と第2層とをミクロ構造担持体上に交互に堆積することにより形成されるナノ構造を含む燃料電池カソード触媒を開示しており、これは、三元触媒を形成し得る。

【0009】

米国特許第7,622,217号（この開示内容は、本明細書に参考として組み込まれる）は、白金及びマンガン及び少なくとも1つの他の金属の特定の体積比及びMn含有量で含むナノスケールの触媒粒子を有するミクロ構造担持ウィスカーを含む燃料電池カソード触媒を開示しており、他の金属は典型的にはNi又はCoである。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0010】

簡潔には、本開示は、ナノスケールの触媒粒子の薄膜を有するミクロ構造担持ウィスカーを含むナノ構造要素を含む燃料電池触媒を提供し、上記ナノスケールの触媒粒子の薄膜は、第1層及び第2層を交互に適用することにより作製され、上記第1層が触媒材料を含み、上記第2層は真空昇華可能な有機分子固体を含む。一部の実施形態では、触媒材料は

10

20

30

40

50

、白金を含む。一部の実施形態では、触媒材料は、白金の合金を含む。一部の実施形態では、触媒材料は、白金である。一部の実施形態では、真空昇華可能な有機分子固体は、芳香族有機顔料からなる群から選択される。一部の実施形態では、真空昇華可能な有機分子固体は、芳香族有機顔料からなる群から選択される。一部の実施形態では、真空昇華可能な有機分子固体は、フタロシアニン及びペリレンからなる群から選択される。一部の実施形態では、燃料電池触媒は、少なくとも2つの第1層を含み、より典型的には少なくとも3つの第1層を含み、一部の実施形態では、少なくとも10の第1層を含む。一部の実施形態では、燃料電池触媒は、少なくとも2つの第2層を含み、より典型的には少なくとも3つの第2層を含み、一部の実施形態では、少なくとも10の第2層を含む。一部の実施形態では、燃料電池触媒は、各々少なくとも2つずつの第1層及び第2層を含み、より典型的には各々少なくとも3つずつの第1層及び第2層を含み、一部の実施形態では、各々少なくとも10ずつの第1及び第2層を含む。一部の実施形態では、第1層は、少なくとも5オングストローム、一部の実施形態では少なくとも10オングストローム、一部の実施形態では少なくとも15オングストロームの平面相当厚を有する。一部の実施形態では、第1層は、2000オングストローム未満、一部の実施形態では500オングストローム未満、一部の実施形態では300オングストローム未満、一部の実施形態では200オングストローム未満、一部の実施形態では100オングストローム未満、一部の実施形態では80オングストローム未満、一部の実施形態では60オングストローム未満の平面相当厚を有する。一部の実施形態では、第2層は、少なくとも5オングストローム、一部の実施形態では少なくとも10オングストローム、一部の実施形態では少なくとも15オングストロームの平面相当厚を有する。一部の実施形態では、第2層は、2000オングストローム未満、一部の実施形態では500オングストローム未満、一部の実施形態では300オングストローム未満、一部の実施形態では200オングストローム未満、一部の実施形態では100オングストローム未満、一部の実施形態では80オングストローム未満の平面相当厚を有する。

10

20

30

40

50

【0011】

本出願では、

「膜電極接合体」は、電解質、典型的にはポリマー電解質と、少なくとも1つであるがより典型的には2つ又はそれ以上の、膜に隣接する電極と、を含む、膜を含む構造を意味する。

【0012】

「ナノ構造要素」は、表面の少なくとも一部に触媒材料を含む、針状で分離性の微細構造を意味する。

【0013】

「ナノスケールの触媒粒子」は、標準的なX線回折スキンの2θの回折ピーク半値幅から測定した場合に、少なくとも一方向の寸法が約15nm以下であるか、又は結晶サイズが約15nm以下である触媒材料の粒子を意味する。

【0014】

「ナノスケールの触媒粒子の薄膜」としては、分離性のナノスケールの触媒粒子の膜、結合したナノスケールの触媒粒子の膜、及び結晶質又は非晶質のナノスケールの触媒グレインの膜が挙げられ、典型的には分離性の又は結合したナノスケールの触媒粒子の膜が挙げられ、最も典型的には分離性のナノスケールの触媒粒子の膜が挙げられる。

【0015】

「針状」は、平均断面幅に対する長さの比が3以上であることを意味する。

【0016】

「分離性」は、異なる性質を有する別個の要素を意味するが、要素が互いに接触していることを除外しない。

【0017】

「微細」は、少なくとも一方向の寸法が約1マイクロメートル以下であることを意味する。

【 0 0 1 8 】

「平面相当厚」は、不均一に分布され得る、また表面が不均一面であり得る、表面に分布された層（例えば、地表全体に分布した雪の層、又は真空蒸着のプロセスで分布した原子の層など）に関して、層の全質量が表面の突き出た面積と同じ面積に及ぶ平面上に均一に広がっていると仮定して計算される厚さを意味する（不均一な特徴及びコンポリューションを無視した場合、表面によって覆われる突き出た面積は表面の全表面積以下であることに注意する）。

【 0 0 1 9 】

「二層平面相当厚」は、（本明細書に記載するような）第 1 層及び（本明細書に記載するような）隣接して存在する第 2 層の合計平面相当厚を意味する。並びに、

「真空昇華可能な有機分子固体」は、標準温度及び圧力（25 及び 1 気圧（101.3 kPa））にて固体である化合物の混合物又はより典型的には単一化合物を意味し、これは有機物質であり、より典型的には芳香族であり、真空昇華により堆積され得る。

【 0 0 2 0 】

本開示の利点は、燃料電池で使用するための触媒を提供することにある。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 1 】

【図 1】下記の実施例に記載するように、本開示による燃料電池触媒に適用される触媒層の厚さの関数として、触媒の $Pt < 111 >$ 粒度をプロットしたグラフ。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 2 】

本開示は、白金（Pt）を含有する燃料電池触媒に関し、これは、触媒粒子の、粒度、Pt 面心立方格子間隔及び表面積を有するものとして特徴付けることができる。本開示は、触媒装填量及び得られる触媒材料から独立して、触媒材料粒度、Pt 面心立方格子間隔及び表面積を操作する方法において使用される材料に関する。

【 0 0 2 3 】

触媒粒子の寸法は重要であるが、それは、これにより、触媒の利用可能な質量比表面積（ m^2/g ）と、その表面反応によりどれだけうまく触媒質量を利用できるかと、を直接判定することができるからである。合金中の Pt 面心立方格子間隔は重要であるが、それは、これが、合金の電子バンド構造における変化を直接反映し、 O_2 及び OH^- がどれだけ強く触媒表面上に吸着し、それにより得られる酸素還元反応についての速度を判定する表面上の Pt - Pt 間隔を究極的に反映するからである。特に本開示は、真空昇華可能な有機分子固体の層と Pt 又は Pt 合金などの触媒の層を相互混合することにより、X 線回折から測定される触媒粒子又は粒度、及び格子パラメーターを制御するための方法において使用される材料に関する。本開示は、触媒 / 相互混合された材料の様々な原子比に関して、触媒装填量から独立して、所望の粒度、格子パラメーター及び触媒表面積の増加を得るための方法において使用される材料に関する。層を堆積させるための好ましい方法は真空蒸着法によるものであり、好ましい触媒担持体は高いアスペクト比（ > 3 ）構造体である。本開示は、特にナノ構造薄膜（NSTF）担持触媒に関する。

【 0 0 2 4 】

NSTF 触媒は、従来の炭素担持分散触媒とは様々なやり方で高度に差異化されている。4 つの鍵となる差異化態様は以下の通りである：1）触媒担持体が、従来の触媒で問題となる炭素腐食の全ての態様を廃絶する有機結晶質ウィスカーであり、一方でウィスカー担持体上の Pt ナノウィスカー（ウィスカレット（whiskerettes））の配向された成長を促進する。2）触媒コーティングが、単離されたナノ粒子よりもむしろナノ構造薄膜であり、燃料電池カソード反応を制限する処理となっている酸素還元（ORR）について 10 倍高い比の活性を NSTF 触媒に付与する。3）NSTF ウィスカー担持体上の触媒コーティングのナノ構造薄膜形態が、高い電圧偏位の下で Pt 腐食により大きな耐性を NSTF 触媒に付与し、一方で、早期膜破損を導く過酸化物ははるかに低濃度でしか產生しない。並びに、4）NSTF 触媒及び担持ウィスカーを形成するプロセスが、単層として担持

10

20

30

40

50

ウィスカーを製造及び分散し、これらを移動ウェブ上で触媒でコーティングし、これが全て一回の通過で可能である、全乾燥ロール品プロセスである。以下の特許の開示内容は本明細書に参考として組み込まれる：米国特許第7,419,741号、同第5,879,827号、同第6,040,077号、同第5,336,558号、同第5,336,558号、同第5,336,558号、同第6,136,412号。

【0025】

NSTF触媒は、非常に低装填量の貴金属触媒でPEM燃料電池の性能及び耐久性要件を満たすのに特に有用である。任意の用途について任意の触媒に関する鍵となる課題は、触媒質量をできるだけ効率的に利用することである。これは、質量比面積(m^2/g)を増加させ、その結果、質量に対する表面積の比率をできるだけ高くし、しかしながら鍵となるORR反応についての比活性を失わないことを意味する。燃料電池電解触媒の絶対活性は、表面積及び比活性の両方の産物であり、従来の分散触媒比活性については、質量比表面積が粒径を減少させることにより増加すると、有意に減少する。加えて、より小さな触媒粒子ほど、Pt腐食及び溶解機構に関してより不安定となる傾向を有する。そのため、一般に、従来の分散触媒については様々なナノメートル範囲で最適な所望の寸法が存在し、これは表面積の増加を比活性及び耐久性の喪失で折衷する。

10

【0026】

NSTF結晶質有機ウィスカー上に形成されるナノ構造触媒膜の粒度は、典型的には、従来の分散Pt/炭素触媒よりも寸法が大きく、結果としてより低い総表面積及び質量比表面積(m^2/g)を生じる。任意の所与の装填量について粒度を減少させることは、最適な表面積を与え、その一方で、原理的により高い比活性及び安定性を維持するために、望ましい。従来、NSTFウィスカー上への真空蒸着(電子ビーム蒸着又はマグネトロンスパッタリング蒸着)コーティングは、ウィスカー担持体上の総触媒装填量(例えば、電極活性領域の cm^2 あたりのmgで表される)及びこれらの担持ウィスカーの表面積(通常、領域数密度及び長さ)により制御されてきた。本開示で、いかにして粒度を装填量又はウィスカー担持体から独立して得ることができるかを教示する。これは、触媒金属(例えば、Pt又はPt合金)と、金属不含フタロシアニン(H_2Pc)、銅フタロシアニン(CuPc)又はペリレンレッド(PR)(同じ材料がNSTFウィスカーを含む)などの高安定性真空昇華可能な有機分子固体と、の交互に並んだ層として、触媒を真空蒸着することにより達成される。

20

30

【0027】

本開示は、減少させた装填量(<合計0.25mgのPt/ cm^2)にてNSTF表面積及び比活性の両方を増加させる手法に関する。本開示の予期せざる結果として、1つの共形コーティング材料の機能が、共形コーティングの付着中に、近接する共形コーティング材料の物理的特性(例えば、Pt粒度及び形状)に直接影響を与え、これを制御することであるのが明らかになった。

【実施例】

【0028】

全ての実施例は、非合金Pt触媒で作製された。CHA-Mark 50蒸着装置での電子ビーム蒸着又はスパッタリングの両方を用いて、NSTFウィスカー担持膜上にPtを付着させた。前者は12"(30.5cm)×12"(30.5cm)の正方形の材料シートを作製し、後者はロール品試料を作製し、各々は様々な区画であるが他の点では同一のNSTF MCTS(ミクロ構造触媒移動基材)の基材上にコーティングされた。下記の試料識別リストにおいて、電子ビーム蒸着したPtはe-Ptとして、スパッタリングしたPtはs-Ptとして識別される。付着条件は、上記に引用した参照に見出すことができる。

40

【0029】

Mark-50バッチコーティング装置及びロール品スパッタリングコーティング装置の両方で多層試料を作製したが、これはここではP1として示される。多層触媒試料は、ウィスカー上に1回若しくは複数回の通過でコーティングされた純Ptだけが、又は、P

50

tと有機顔料材料とを交互に重ねた多層構成体のいずれか、からなる。3つの有機顔料材料、すなわち、PR149（ペリレンレッド、NSTFウイスキーに使用された同一の顔料材料）及び銅及び金属不含フタロシアニン、CuPc及びH₂Pcが使用された。交互に重なった層の数は様々で、1から最大37までであった。個々のPt層の厚さは様々で、30オングストローム～2000オングストロームであり、有機顔料層の厚さは様々で、6オングストローム～200オングストロームであった。Ptと顔料の交互に重なる層を作製するために、試料基材を、P1コーティング装置でのウェブコーティングの間、Ptスパッタリング源又は顔料の昇華源の前を交互に通過させた。Mark-50コーティング装置での1回のシートパッチコーティングで、コーティング装置は、真空を破ることなく、電子ビーム蒸着と顔料昇華（両方のタイプの源を含有した）とのサイクルにかけられた。試料のほとんどについて、Pt層の数とPt層の厚さは、Pt装填全体が0.21mg/cm²の装填量に維持されるように選択された。純Ptの場合、装填量は様々で、最大で約0.55mg/cm²であった。

10

20

【0030】

触媒試料は全て、MEA作製時のように、触媒が30マイクロメートルの厚さのNAFIRON（商標）プロトン交換膜片の一方に移動した後に、X線回折（XRD）により評価した。測定される格子定数におけるエラーを最小化するように、XRDユニットにおいてきちんと位置合わせするための技術は開発されている。主なエラーは、試料の垂直のずれによるものであり、30マイクロメートル（おおよそ試料の厚さ）は、（hkl）ピークの格子間隔において0.010オングストロームのエラーに相関する。試料XRDを使用して、存在する結晶質相、見かけ結晶質サイズ又は粒度、格子（hkl）間隔及び相対強度比を測定した。Philips APD垂直回折計、銅K放射線、反射配置、及び散乱した放射線の比例検出器記録を用いて、データを収集した。Pt面心立方結晶質相のみが検出された。₁/₂分離を説明するピアソンV.I.I型モデルを用いて、観察された回折ピーク角度位置及び半幅値から、見かけ結晶サイズ及び格子間隔を測定した。Nafion（商標）「blank」の回折スキャンから得られた背景値をプロファイル設定に先立って減算した。参照バルクPtのために、XRDデータを文献から使用した。

【0031】

【表 1 - 1】

表 1. 試料構成及びX線回折データの要約

試料 ID	試料構成	数	層	Pt 装填量 (mg/ cm ²)	試料 設定	<h k l>	粒度	サイズ	(オングストローム)	d [h k l]	格子	間隔
		Pt	有機物			<111>	<200>	<220>	<311>	d [111]	d [200]	d [220]
589-3	30A s-Pt+17X (30A s-R+30A PR)	18	17	0.11	1	36	32	39	35	2.262	1.967	1.382
589-3	30A s-Pt+17X (30A s-R+30A PR)	18	17	0.11	2	40	30	26	25	2.262	1.965	1.38
MF962	35A e-Pt+3X (36A e-Pt+50A PR)	37	36	0.031	1	44	36	39	40	2.261	1.968	1.382
MF963	35A e-Pt+3X (36A e-Pt+50A PR)	37	36	0.031	2	30	--	--	--	2.257		
589-1	30A s-Pt+28X (30A s-Pt+6A PR)	29	28	0.19	1	47	41	40	37	2.269	1.963	1.384
589-1	30A s-Pt+28X (30A s-Pt+6A PR)	29	28	0.19	2	48	38	35	37	2.266	1.963	1.384
591-1	30A s-Pt+33X (30A s-R+30A PR)	34	33	0.21	1	51	45	47	47	2.273	1.969	1.386
591-1	30A s-Pt+33X (30A s-R+30A PR)	34	33	0.21	2	52	45	45	42	2.262	1.955	1.385
MF1022	50A e-R+9X (50A e-R+50A CuPc)	10	9	0.11	1	53	45	40	38	2.256	1.953	1.38
MF1023	50A e-R+9X (50A e-R+50A CuPc)	10	9	0.11	2	53	44	49	51	2.258	1.956	1.384
MF1024	50A e-R+9X (50A e-R+50A CuPc) / 1000 A Mn	10	9	0.11	1	54	47	45	34	2.262	1.958	1.383
MF1025	50A e-R+9X (50A e-R+50A CuPc) / 1000 A Mn	10	9	0.11	2	62	48	52	57	2.266	1.958	1.383
MF1027	75A e-R+9X (75A e-Pt+50A H ₂ Pc)	10	9	0.16	1	64	58	57	55	2.259	1.956	1.383
MF1026	75A e-R+9X (75A e-Pt+50A H ₂ Pc)	10	9	0.16	2	66	59	62	52	2.262	1.957	1.384
MF1021	100A e-R+9X (100A e-R+50A CuPc)	10	9	0.21	1	77	71	67	66	2.261	1.956	1.385
MF1020	100A e-R+9X (100A e-R+50A CuPc)	10	9	0.21	2	79	69	63	63	2.26	1.955	1.384

【表 1 - 2】

(表1の続き)

試料ID	試料構成	数	層	Pt 装填量 (mg/ cm ²)	試料	<hkl>	粒度	サイズ	(オングストローム)	d[hkl]	格子	間隔
		Pt	有機物		設定	<111>	<200>	<220>	<311>	^d [111]	^d [200]	^d [220]
589-2	125A s-Pt+7X (125A s-Pt+25A PR)	8	7	0.21	1	78	59	70	56	2.266	1.963	1.385
589-2	125A s-Pt+7X (125A s-Pt+25A PR)	8	7	0.21	2	71	55	55	52	2.27	1.966	1.388
MF973	250A e-Pt+3X (250A e-R+50A PR)	4	3	0.21	1	90	73	71	67	2.272	1.965	1.389
MF973	250A e-Pt+3X (250A e-R+50A PR)	4	3	0.21	2	93	73	68	63	2.265	1.961	1.387
MF978	125A e-Pt+7X (125A e-R+25A PR)	8	7	0.21	1	90	71	71	65	2.277	1.97	1.391
MF978	125A e-Pt+7X (125A e-R+25A PR)	8	7	0.21	2	84	70	72	64	2.263	1.956	1.386
MF1038	500A e-R+1X (500A e-R+50A H ₂ PC)	2	1	0.21	1	111	87	87	77	2.264	1.96	1.386
MF1039	333A e-R+2X (333A e-R+50A H ₂ PC)	3	2	0.21	1	109	86	82	78	2.259	1.956	1.384
MF986	200A H ₂ PCの上に1000A ePt	1	1	0.21	1	114	88	88	81	2.267	1.965	1.388
MF986	200A H ₂ PCの上に1000A ePt	1	1	0.21	2	120	94	83	71	2.26	1.957	1.385
MF985	200A CuPCの上に1000A ePt	1	1	0.21	1	119	95	94	85	2.266	1.964	1.386
MF990	1層の1000Angs e-Pt	1	0	0.21	1	143	85	99	90	2.266	1.963	1.387
MF991	1層の1000Angs e-Pt	1	0	0.21	1	135	95	91	83	2.269	1.963	1.387
MF993/992	1層の2000Angs e-Pt	1	0	0.42	1	168	110	102	89	2.264	1.961	1.387
MF994/995	750Ang Mnの上に1層の 1000Angs e-Pt	1	0	0.21	1	177	107	109	99	2.267	1.964	1.386
577-3, 569-3	1層の1000Angs s-Pt	1	0	0.21	1	136	107	98	87	2.266	1.963	1.386
Exp 584-0.2	5層の200Ang s-Pt	5	0	0.21	1	122	89	85	81	2.264	1.961	1.387
Exp 584-0.3	7層の200Ang s-Pt	7	0	0.29	1	122	95	91	81	2.266	1.963	1.388
Exp 584-0.4	9層の200Ang s-Pt	9	0	0.34	1	134	98	94	82	2.27	1.966	1.388
Exp 584-0.5	11層の200Ang s-Pt	11	0	0.45	1	153	114	104	88	2.269	1.965	1.389
Exp 584-0.6	13層の200Ang s-Pt	13	0	0.55	1	166	122	108	94	2.267	1.964	1.389
#4-802	バルクPt参照、文献からの値									2.265	1.962	1.387

【0033】

表Iは、触媒試料識別子、多層構成、総Pt装填量、(hkl)=(111)、(200)、(220)及び(311)の回折ピークについての面心立方格子間隔、並びに、対

応するピーク半幅値からのオングストローム単位での粒度を列挙する。XRDデータは、同一の試料タイプから数か月間にわたって2つの異なる設定で取られ、設定1又は設定2として表Iに示されている。

【0034】

表Iの「試料構成」の欄は、以下の命名法を用いる。PRはPR149ペリレンレッドを指し、CuPcは銅フタロシアニンを指し、H₂Pcは金属不含フタロシアニンを指す。e-Ptは、電子ビーム蒸着したPtを指し、s-PtはスパッタリングしたPtを指す。試料構成の項目は適用された層を説明し、例えば、「30Å s-Pt + 17 × (30Å s-Pt + 30Å PR)」は、各々30オングストロームの厚さのスパッタリング蒸着したPtのPtの17の層と各々30オングストロームの厚さの昇華したペリレンレッドの17の層とが交互に重なっている上にスパッタリングしたPtの30オングストロームの単一の層からなる試料を指す。以下の例は比較例であるが、それは、これらがPtを含むが第2層材料を全く含まないからである：MF990、MF991、MF993 / MF992、MF994 / MF995、577-3、569-3、Exp 584-0.2、Exp 584-0.3、Exp 584-0.4、Exp 584-0.5、Exp 584-0.6、#4-802。

10

【0035】

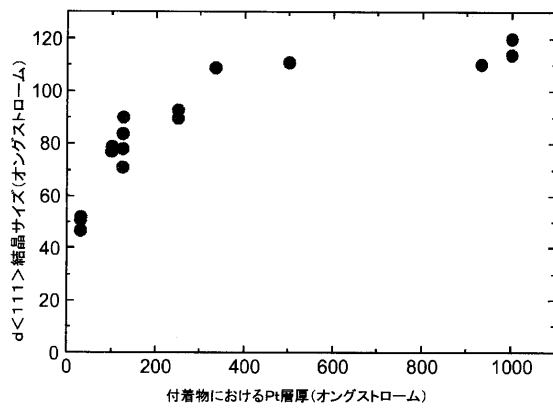
図1は、表1で0.21mg/cm²の総Pt装填量を有する実施例のみにすいての、適用されるPt層（真空昇華可能な有機分子固体の第2層を交互に重ねられる）の厚さの関数として、触媒のPt<111>粒度をプロットしたグラフである。したがって、図1が示すところでは、任意のPt粒度は、第2層と交互に重ねられるPt層の厚さを制御することにより、固定したPt装填量にて達成することができる。

20

【0036】

本開示の様々な修正及び変更は、本開示の範囲及び原理から逸脱することなく当業者には明白であり、また、本開示は、本明細書に記載した例示的な実施形態に不当に制限されるものではないと理解すべきである。

【 図 1 】

*Fig. 1*

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/032204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/90 H01M4/92 H01M4/88 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) H01M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/020261 A1 (HENDRICKS SUSAN M [US] ET AL) 24 January 2008 (2008-01-24) paragraph [0015] paragraph [0051] - paragraph [0055]; figures 4A-4J paragraph [0065] - paragraph [0066] paragraph [0074] - paragraph [0075] paragraph [0078] paragraph [0089] paragraph [0148]	1-18
X,P	----- US 2010/035124 A1 (THOMPSON ERIC L [US] ET AL) 11 February 2010 (2010-02-11) paragraph [0027] paragraph [0029] - paragraph [0031] -----	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "B" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 July 2010		Date of mailing of the international search report 26/07/2010
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

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/032204

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008020261 A1	24-01-2008	CN 101263619 A DE 112006002453 T5 JP 2009508318 T WO 2007032903 A2	10-09-2008 24-07-2008 26-02-2009 22-03-2007
US 2010035124 A1	11-02-2010	CN 101651212 A DE 102009036361 A1	17-02-2010 04-03-2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(72)発明者 マーク ケー . デベ

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, スリーエム センター

(72)発明者 ジェイソン エー . ペンダー

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, スリーエム センター

(72)発明者 デイビッド エー . ソワツケ

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, スリーエム センター

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BB02A BB02B BC75A BC75B CC32 DA05 EA08 EB15X

FA06 FB02

5H018 AA06 BB07 DD10 EE03 EE16 HH03

5H026 AA06