

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成23年5月6日(2011.5.6)

【公表番号】特表2010-524195(P2010-524195A)

【公表日】平成22年7月15日(2010.7.15)

【年通号数】公開・登録公報2010-028

【出願番号】特願2010-503113(P2010-503113)

【国際特許分類】

H 01M 4/90 (2006.01)

H 01M 8/10 (2006.01)

【F I】

H 01M 4/90 X

H 01M 8/10

【手続補正書】

【提出日】平成23年3月16日(2011.3.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0108

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0108】

ナノ粒子TiCを担持した実施例7(表3)の触媒の性能によって図示されているように、実施例7の触媒材料を含む燃料電池は、50時間稼動後、0.6Vにて約0.015A/cm²の初期電流の約100%以上；100時間稼動後、0.6Vにて約0.015A/cm²の初期電流の約100%以上；あるいは800時間稼動後、0.6Vにて約0.015A/cm²の初期電流の約100%以上；を生成できた。このため、約50時間後、0.6Vにて約0.0155A/cm²の初期電流の約118%が生じ、約100時間後、0.6Vにて約0.0155A/cm²の初期電流の約113%が生じ、約800時間後、0.6Vにて約0.0155A/cm²の初期電流の約114%が生じた。この性能は、表3の実施例5のデータの炭素担持した触媒の性能と比較することができ、この同一期間にわたる性能低下が明らかになった。実施例5の触媒の場合、約50時間後、0.6Vにて0.0837A/cm²の初期電流の約26%が生じ、約100時間後、0.6Vにて0.0837A/cm²の初期電流の約14%が生じた。高減衰率ゆえに、試験は800時間未満で中止した。

本出願では、以下の態様が提供される。

1. a) ニトロ含有、アミノ含有芳香族化合物の少なくとも1種、及び遷移金属塩の少なくとも1種を含む混合物を、実質的な不活性雰囲気下にて熱分解して、金属含有ポリマーを形成する工程と；及びb) 前記金属含有ポリマーを窒素含有活性剤の存在下で加熱することによって活性化して、金属含有燃料電池カソード触媒を形成する工程と；からなる、燃料電池カソード触媒の製造方法。

2. c) 前記金属含有燃料電池カソード触媒を金属除去剤で洗浄して、洗浄済み燃料電池カソード触媒を形成する工程、を更に含む、態様1に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

3. 前記洗浄済み燃料電池カソード触媒が遷移金属を実質的に含まない、態様2に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

4. 前記少なくとも1種のニトロ含有、アミノ含有芳香族化合物及び前記少なくとも1種の遷移金属塩が、熱分解前に均質に混合される、態様1～3のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

5. 少なくとも約175の第1の温度まで加熱することによって前記熱分解工程が生じ、少なくとも約350の第2の温度まで加熱することによって前記活性化工程が生じる、態様1～4のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

6. 振発性副生成物の発生が実質的に停止するまで前記熱分解工程を続ける、態様1～5のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

7. 前記活性化工程が無水条件下にて実施される、態様1～6のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

8. 前記少なくとも1種の遷移金属塩が、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Ni(II)、Cu(II)の無水塩、又はこれらの任意の組み合わせから選択される、態様1～7のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

9. 前記少なくとも1種の遷移金属塩が、金属塩化物、金属臭化物、金属ヨウ化物、金属フッ化物、金属酢酸塩、金属硝酸塩、金属亜硝酸塩、金属炭酸塩、金属シアン化物、金属水酸化物、金属リン酸塩、金属亜リン酸塩、金属亜硫酸塩、金属硫酸塩、又はこれらの任意の組み合わせから選択される、態様1～8のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

10. 前記少なくとも1種のニトロ含有、アミノ含有芳香族化合物が、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2-メチル-3-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、2-メチル-5-ニトロアニリン、2-メチル-6-ニトロアニリン、4-メチル-2-ニトロアニリン、4-エチル-2-ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、2-アミノ-4-ニトロフェノール、3-メチル-4-ニトロフェノール、2-アミノ-4-ニトロトルエン、2-アミノ-4-クロロ-5-ニトロトルエン、2,6-ジクロロ-4-ニトロアニリン、2,6-ジブロモ-4-ニトロアニリン、4,5-ジクロロ-2-ニトロアニリン、4-(ベンジルオキシ)-5-ブロモ-2-ニトロアニリン、4-(t-ブチル)-3-ニトロアニリン、4-ベンジルオキシ-2-ニトロアニリン、4-メトキシ-3-ニトロアニリン、5-ブロモ-4-メチル-2-ニトロアニリン5-クロロ-2-メトキシ-4-ニトロアニリン、5-エトキシ-4-フルオロ-2-ニトロアニリン、5-ニトロ-1-ナフチルアミン、2-アミノ-7-ニトロフルオレン、4-ニトロフタルイミド、2-アミノ-5-ニトロピリジン、又はこれらの任意の組み合わせ、から選択される、態様1～9のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

11. 前記混合物中の、前記少なくとも1種の遷移金属塩対前記少なくとも1種のニトロ含有、アミノ含有芳香族化合物の重量比が、約10：1～約1：10である、態様1～10のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

12. 前記混合物が、ヘマトポルフィリンニ水素クロライド、ポルフィリン、プロトポルフィリン、5,10,15,20-テトラ(4-ピリジル)ポルフィリン、5,10,15,20-テトラキス(1-メチル-4-ピリジニオ)ポルフィリンテトラ(p-トルエンスルホネート)、5,10,15,20-テトラキス(4-トリメチルアンモニオフェニル)ポルフィリンテトラ(p-トルエンスルホネート)、メソ-テトラ(N-メチル-4-ピリジル)ポルフィリン鉄、4-(4-ニトロフェニルアゾ)カテコール、4-(4-ニトロフェニルアゾ)-1-ナフトール、4-(4-ニトロフェニルアゾ)レゾルシノール、5-ニトロ-1,10-フェナントロリン、ジアミノマレオニトリル及びその誘導体、1-(4-ニトロフェニル)-1H-イミダゾール、1-(4-ニトロフェニル)-1H-ピロール、1-(4-ニトロフェニル)-3-ピロリジノ-2-ピラゾリン-5-オン、1-(4-ニトロフェニル)グリセロール、1-(4-ニトロフェニル)ピペラジン、これらの任意の遷移金属錯体、又はこれらの任意の組み合わせから選択される少なくとも1種の補助的窒素含有化合物を更に含む、態様1～11のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

13. 前記熱分解工程がプロトン酸の実質的不存在下にて生じる、態様1～12のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

14. 前記混合物が少なくとも1種のナノ粒子基材を更に含み、かつ前記燃料電池カソード触媒が担持された燃料電池カソード触媒である、態様1～13のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

15. c) 前記金属含有の担持された燃料電池カソード触媒を金属除去剤で洗浄して、洗浄済みの担持された燃料電池カソード触媒を形成する工程、を更に含む、態様14に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

16. 前記洗浄済みの担持された燃料電池カソード触媒が遷移金属を実質的に含まない、態様15に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

17. 前記少なくとも1種のニトロ含有、アミノ含有芳香族化合物、前記少なくとも1種の遷移金属塩、及び前記少なくとも1種のナノ粒子基材が、熱分解前に均質に混合される、態様14～16のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

18. 前記混合物中の、前記少なくとも1種の遷移金属塩対前記少なくとも1種のナノ粒子基材の重量比が、約10：1～約1：10である、態様14～17のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

19. 前記少なくとも1種のナノ粒子基材が、a)炭素；又はb)Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Ni、Cu、B、若しくはSiの2元若しくは3元の炭化物、窒化物、若しくはシリサイド、又はこれらの任意の組み合わせ；又はc)a)及びb)の任意の組み合わせから選択される、態様14～18のいずれか一項に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。

20. 前記少なくとも1種のナノ粒子基材がTi、Ta、若しくはW、又はこれらの任意の組み合わせの炭化物、シリサイド、若しくは窒化物から選択される、態様14～19のいずれか一項に記載の担持された燃料電池カソード触媒の製造方法。

21. 少なくとも1種のニトロ含有、アミノ含有芳香族化合物及び少なくとも1種の遷移金属塩を含む混合物の熱分解生成物を含む燃料電池カソード触媒であって、熱分解は、実質的な不活性雰囲気下にて生じ；前記熱分解生成物は、窒素含有活性剤の存在下で加熱することによって活性化し；かつ前記熱分解生成物は金属除去剤で洗浄される、燃料電池カソード触媒。

22. 少なくとも1種のニトロ含有、アミノ含有芳香族化合物、少なくとも1種の遷移金属塩、及び少なくとも1種のナノ粒子基材を含む混合物の熱分解生成物を含む、担持された燃料電池カソード触媒であって、ここで、熱分解は、実質的な不活性雰囲気下にて生じ；前記熱分解生成物は、窒素含有活性剤の存在下で加熱することによって活性化し；かつ前記活性化熱分解生成物は金属除去剤で洗浄される、燃料電池カソード触媒。

23. 態様21に記載の燃料電池カソード触媒又は態様22に記載の担持された燃料電池カソード触媒を含む、燃料電池。

【手続補正2】

【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】

a) ニトロ含有、アミノ含有芳香族化合物の少なくとも1種、及び遷移金属塩の少なくとも1種を含む混合物を重合して、金属含有ポリマーを形成する工程と；及び

b) 前記金属含有ポリマーを窒素含有活性剤の存在下で加熱することによって前記金属含有ポリマーを熱活性化して、金属を含有し、燃料電池カソード触媒の金属含有量と無関係な強い触媒機能を提供する、高度窒素化炭素燃料電池カソード触媒を形成する工程と；からなる、高度窒素化炭素燃料電池カソード触媒の製造方法。

【請求項2】

前記混合物が少なくとも1種のナノ粒子基材を更に含み、かつ前記燃料電池カソード触媒が担持された燃料電池カソード触媒である、請求項1に記載の燃料電池カソード触媒の

製造方法。

【請求項3】

前記少なくとも1種のナノ粒子基材を含む材料が、

a) 炭素；又は

b) Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Ni、Cu、B、若しくはSiの2元若しくは3元の炭化物、窒化物、若しくはシリサイド、又はこれらの任意の組み合わせ；又は

c) a) 及びb) の任意の組み合わせ

から選択される、請求項1又は2に記載の燃料電池カソード触媒の製造方法。