

(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2005-527687

(P2005-527687A)

(43) 公表日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int.C1.⁷

C08L 101/12
C08K 3/08
C08K 9/04
C08L 79/00
H01B 1/06

F 1

C08L 101/12
C08K 3/08
C08K 9/04
C08L 79/00
H01B 1/06

テーマコード(参考)

4J002
5G301
5H018
5H026

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-508430 (P2004-508430)	(71) 出願人	502427460 コロンビアン ケミカルズ カンパニー アメリカ合衆国、ジョージア州 300 62, マリエッタ, ウエスト オーク コモンズ コート 1800
(86) (22) 出願日	平成15年5月23日 (2003.5.23)	(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(85) 翻訳文提出日	平成16年11月22日 (2004.11.22)	(74) 代理人	100062409 弁理士 安村 高明
(86) 國際出願番号	PCT/US2003/016320	(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(87) 國際公開番号	W02003/100884	(72) 発明者	ボッレパッリ, スリニヴァス アメリカ合衆国 ジョージア 30066 , マリエッタ, ウィルケンソン クロ ッシング 1888
(87) 國際公開日	平成15年12月4日 (2003.12.4)		
(31) 優先権主張番号	60/382,665		
(32) 優先日	平成14年5月23日 (2002.5.23)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】燃料電池適用のためのスルホン化導電性ポリマーグラフト化炭素性材料

(57) 【要約】

粒子状の炭素性材料およびヘテロ原子を含むスルホン化導電性ポリマーを含む組成物。この組成物は、金属をさらに含み得る。支持電極、膜電極アセンブリおよび燃料電池を含む組成物を含むデバイスが、構築され得る。この組成物を調製する方法は、炭素性材料の存在下でヘテロ原子を含む導電性ポリマーのモノマーを重合させ、そして、ポリマーまたはモノマーをスルホン化する工程を包含する。この方法は、スルホン化した導電性ポリマーを炭素性材料にグラフト化する。この方法は、ポリマーグラフト化炭素性材料を金属化する工程をさらに包含し得る。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

粒子状の炭素材料と、
ヘテロ原子を含むスルホン化導電性ポリマーと、
を含む組成物であって、該スルホン化導電性ポリマーは、該炭素材料にグラフトされている、組成物。

【請求項 2】

前記炭素材料は、カーボンブラックである、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記炭素材料は、カーボンブラック、グラファイト、ナノカーボン、フラーレン、フラーレン材料、微細粉碎カーボンまたはそれらの混合物である、請求項1に記載の組成物。 10

【請求項 4】

前記炭素材料は、前記組成物の約98%未満である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

前記炭素材料は、前期組成物の約50%～約80%である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 6】

前記導電性ポリマーは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリフラン、ポリチオフェンまたはそれらの混合物である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 7】

前記導電性ポリマーは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリフラン、ポリフラン、ポリチオフェン、ポリ(p-フェニレンオキシド)、ポリ(p-フェニレンスルフィド)、置換導電性ポリマーまたはその混合物である、請求項1に記載の組成物。 20

【請求項 8】

前記ヘテロ原子は、N、OおよびSである、請求項1に記載の組成物。

【請求項 9】

前記ヘテロ原子は、XPSデータによれば前記組成物の約0.2～15%である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 10】

前記スルホン化導電性ポリマーは、前記組成物の約0%より多く、かつ、約100%より少ない、請求項1に記載の組成物。 30

【請求項 11】

前記導電性ポリマーは、前記組成物の約2%から約50%で存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項 12】

前記スルホン化導電性ポリマーは、前記組成物の約20%から約50%で存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項 13】

前記ポリマーは、モノマー単位あたり約0.1から約3当量のスルホネート基を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 14】

前記ポリマーは、モノマー単位あたり約0.4当量のスルホネート基を含む、請求項13に記載の組成物。 40

【請求項 15】

前記ポリマーは、モノマー単位あたり約1当量のスルホネート基を含む、請求項13に記載の組成物。

【請求項 16】

前記ポリマーは、モノマー単位あたり約2当量のスルホネート基を含む、請求項13に記載の組成物。

【請求項 17】

前記スルホン化ポリマーは、炭素材料の存在下で前記導電性ポリマーのモノマーを酸化的 50

に重合させることによって、同時に形成およびグラフト化された後、得られるポリマー-炭素材料が直接スルホン化される、請求項1に記載の組成物。

【請求項18】

前記スルホン化ポリマーは、炭素材料の存在下で前記導電性ポリマーのスルホン化モノマーを酸化的に重合させることによって、同時に形成およびグラフト化される、請求項1に記載の組成物。

【請求項19】

金属をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項20】

前記金属は白金である、請求項19に記載の組成物。

10

【請求項21】

前記組成物の約2%～約80%は金属である、請求項19に記載の組成物。

【請求項22】

前記組成物の約2%～約60%は金属である、請求項19に記載の組成物。

【請求項23】

前記組成物の約20%～約40%は金属である、請求項19に記載の組成物。

【請求項24】

前記金属は、前記組成物の表面に均一に分配される、請求項19に記載の組成物。

【請求項25】

電子伝導性およびプロトン伝導性を増強した炭素組成物を調製するための方法であって、
粒子状の炭素材料をもつてテロ原子を含む導電性ポリマーのモノマーを酸化的に重合して、
ポリマーでグラフトされた導電性の炭素材料を形成する工程を包含し、ここで、該モノマーがスルホン化されているか、または該ポリマーが次にスルホン化され、それによってスルホン化導電性ポリマーでグラフト化された炭素材料を生成する、方法。

20

【請求項26】

前記炭素材料は、カーボンブラック、グラファイト、ナノカーボン、フラーレン、フラーレン材料、微細粉碎カーボンまたはそれらの混合物である、請求項25に記載の方法。

【請求項27】

前記炭素材料は、カーボンブラックである、請求項25に記載の方法。

30

【請求項28】

前記導電性ポリマーのモノマーは、アミノアリールまたは窒素複素環である、請求項25に記載の方法。

【請求項29】

前記酸化的重合は、酸化剤の存在下で行われる、請求項25に記載の方法。

【請求項30】

前記酸化的重合は、酸化剤を、前記炭素材料と前記導電性ポリマーのモノマーとの混合物に加える工程を包含する、請求項25に記載の方法。

【請求項31】

前記炭素材料と前記導電性ポリマーのモノマーの混合物は、該混合物がわずかに酸性の環境であり、酸溶媒をさらに含む、請求項30に記載の方法。

40

【請求項32】

前記わずかに酸性の環境は、約7未満のpHである、請求項31に記載の方法。

【請求項33】

前記わずかに酸性の環境は、約3～約4のpHである、請求項31に記載の方法。

【請求項34】

前記酸化剤が過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、塩化鉄、塩化アルミニウム、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、塩素酸カリウム、またはそれらの組み合わせである、請求項30に記載の方法。

【請求項35】

前記導電性ポリマーは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリフラン、ポリチオフェン、ポ

50

リ (p - フェニレンオキシド) 、ポリ (p - フェニレンスルフィド) 、置換導電性ポリマー、またはその混合物である、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 36】

前記ポリマーは、前記モノマーを前記炭素材料と酸化的に重合した後に直接スルホン化される、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 37】

前記モノマーは、前記導電性ポリマーのスルホン化モノマーである、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 38】

前記直接スルホン化は、スルホン化剤の添加による、請求項 36 に記載の方法。

10

【請求項 39】

前記スルホン化剤は、クロルスルホン酸である、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

前記スルホン化剤は、アセチルスルホン酸である、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 41】

さらに、導電性ポリマーでグラフト化された炭素材料を金属化する工程を包含する、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 42】

前記金属化は、金属含有材料を前記導電性ポリマーでグラフト化された炭素材料に加えることを包含する、請求項 41 に記載の方法。

20

【請求項 43】

前記金属化は、還元剤を加えることをさらに包含する、請求項 42 に記載の方法。

【請求項 44】

前記金属化は白金化である、請求項 41 に記載の方法。

【請求項 45】

前記還元剤はホルムアルデヒド、蟻酸、ホウ素水素ナトリウム、水素、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、または還元剤の混合物である、請求項 43 に記載の方法。

【請求項 46】

前記金属含有材料は、塩化白金酸、硝酸白金、白金ハライド、白金シアニド、白金スルフィド、有機白金塩、またはこれらの混合物である、請求項 42 に記載の方法。

30

【請求項 47】

請求項 25 に記載の方法で作製された組成物。

【請求項 48】

粒子状の炭素材料と、ヘテロ原子を含む導電性ポリマーとを含むデバイスであって、該導電性ポリマーは、該炭素材料にグラフトされている、デバイス。

【請求項 49】

さらに金属を含む、請求項 48 に記載のデバイス。

【請求項 50】

前記金属が白金である、請求項 49 に記載のデバイス。

40

【請求項 51】

前記金属が前記デバイスの 2 - 80 % を占める、請求項 49 に記載のデバイス。

【請求項 52】

さらに、電解質膜を含む、請求項 48 に記載のデバイス。

【請求項 53】

前記電解質膜が Nafion (登録商標) である、請求項 52 に記載のデバイス。

【請求項 54】

アノード、カソードおよびプロトン交換膜 (PEM) を備える燃料電池。

【請求項 55】

前記 PEM は、粒子状の炭素材料と、ヘテロ原子を含むスルホン化導電性ポリマーとを含み、該導電性ポリマーは、該炭素材料にグラフトされている、請求項 54 に記載の燃料電

50

池。

【請求項 5 6】

前記デバイスは、燃料電池、バッテリーまたはキャパシタである、請求項 4 8 に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

(関連出願の引用)

本願は、米国仮特許出願第 6 0 / 3 8 2 , 6 6 5 号 (2 0 0 2 年 5 月 2 3 日出願) に対して優先権を主張し、この出願は本明細書において参考として援用される。 10

【0 0 0 2】

(発明の背景)

(発明の分野)

本発明は、概して、粒子状の導電性炭素に関する。本発明はまた、燃料電池およびプロトン交換膜のための支持された触媒にも関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

(背景)

燃料電池 (F C) は、燃焼せずに化学反応のエネルギーを電気エネルギーに変換するデバイス (電気化学デバイス) である。燃料電池 (例えば、図 1 を参照) は、概して、アノード 2 0 、カソード 5 0 、電解質 1 0 、裏打ち層 3 0 および 6 0 、ならびに流れ場 / 電流収集器 4 0 、7 0 を備える。燃料電池にはその電解質によって定義されるように 5 種類ある。 20

【0 0 0 4】

【表3 A】

タイプ	電解質	温度	コメント
リン酸 (PAFC)	マトリクス中に浸した液体リン酸	175-200°C	固定電力、市販
溶融炭酸 (MCFC)	マトリクス中のリチウム、ナトリウムおよび/カリウムの炭酸塩の液体溶液	600-1200°C	溶融炭酸塩、高効率
固体酸化物 (SOFC)	少量のイットリウムが加えられたジルコニウム酸化物固体	600-1800°C	セラミック、高電力、産業用途
アルカリ (AFC)	マトリクス中に浸した水酸化カリウム水溶液	90-100°C	水酸化カリウム電解質、NASA、非常に高価
**プロトン交換膜 (PEM)	固体有機ポリマー・ポリベルフルオロスルホン酸	60-100°C	アイオノマー膜、高電力密度、出力は迅速に変動し得、携帯/自動的用
直接メタノール型 (DMFC)		60-100°C	メタノールを燃料に使用する PEM

10

20

30

** = 現在最も関心がある

この記載は、プロトン交換膜（ポリマー電解質膜とも呼ばれる）（PEM）燃料電池（固体ポリマー電解質（SPE）燃料電池とも呼ばれる）、ポリマー電解質燃料電池、および固体ポリマー膜（SPM）燃料電池）に関する。ポリマー電解質膜燃料電池（PEMFC）は、プロトン導電性ポリマー膜電解質10を、電気触媒（カソード50およびアノード20）の間に含む（例えば、図1を参照）。

【0005】

燃料電池内で生じる酸化還元反応は：



この電気化学的プロセスは、大気汚染物質を生成しない非燃焼プロセスである。従って、燃料電池はクリーンであり、低排気であり、高い効率のエネルギー源である。燃料電池は、内燃機関より2-3倍効率がよくあり得、そして豊富でかつ/または再生可能な燃料であり得る。燃料電池は、燃料90および酸素80を用いて電気、水および熱を生成する。水（液体および蒸気）は、水素が燃料であるときの唯一の排気である。

【0006】

代表的な燃料電池の電圧は低いことから、通常、連続して積み重ねられる。

【0007】

2つの半反応は、通常、燃料電池の低い動作温度では非常に遅く起こる。従って、触媒56は、アノード20およびカソード50の一方または両方において用いられて、各々の

40

50

半反応の速度を上昇させる。白金 (Pt) は、最も効率よい貴金属触媒 56 として今日まで用いられている。なぜなら、白金は、PEM 燃料電池の比較的低温での十分に高いO₂還元速度を生成することができるからである。PEM 燃料電池の反応速度性能は、O₂還元半反応 (カソード反応) の遅い反応により主に制限される。この速度は、H₂酸化半反応 (アノード反応) よりも 100 倍より多く遅い。O₂還元半反応もまた、質量移動の問題により制限される。

【0008】

燃料 90 (例えば、水素) は、アノード側にある燃料電池へと流れるとき、触媒 56 は、水素ガス燃料の電子およびプロトン (水素イオン) への分離を容易にする。水素イオンは、膜 10 (燃料電池の中心) を通って通過し、そして触媒 56 の助けを借りて再び、カソード 56 において酸化剤 80 (例えば、酸素) および電子と合わされ、水を生成する。膜 10 を通って通過し得ない電子は、アノード 20 からカソード 50 へと、モーターまたは他の電気負荷を含み、電池によって生成される電力を消費する外部回路を通って流れる。

【0009】

触媒 56 を用いて電極 20、50 で所望の電気化学的反応を誘導する。触媒 56 はしばしば、電解質粒子 56 のスラーリーを電解質 10 の表面にコーティングすることによって電極 / 電解質界面で取り込まれる。水素またはメタノール燃料供給器 90 がアノード触媒 / 電解質界面を通ると、電気化学反応が生じ、プロトンおよび電子が生じる。電気伝導性アノード 20 が外部回路に接続される。この外部回路は、電流を生成することによって、電子を運ぶ。ポリマー電解質 10 は、代表的には、プロトン導電体であり、そしてアノード触媒で生成されたプロトンは、電解質 10 を通じてカソード 50 に移動する。カソード触媒界面において、プロトンは電子および酸素と合わされて水になる。

【0010】

触媒 56 は、代表的に、粒子状金属 (例えば、白金) であり、そして表面積あたりの電気的に伝導性の高い支持体 52 に分散される。

【0011】

PEMFC において電気的に伝導性に支持体材料 52 は、代表的に、炭素粒子からなる。炭素は、電気的に伝導性 ($10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$) であり、これは、電子が触媒 56 から外部回路へ流れるのを容易にすることを支援する。プロトンの導電性材料 54 (例えば、Nafion (登録商標)) は、しばしば、触媒 56 から膜界面へとプロトンを移動することを容易にするために加えられる。

【0012】

プロトンおよび電子の形成および移動を促進し、膜 10 の乾燥を防ぐために、燃料電池は、湿潤条件下で操作される。これらの条件を生成するために、水素燃料 90 および酸素 80 の気体は、燃料電池に入れる前に湿潤化される。支持電気触媒 (52 + 56) において、炭素は比較的疎水性であり、そして従って、反応気体、水および炭素からできた固体電極の表面の間の境界接触は、高い電気接触抵抗および燃料電池におけるオーム電力の喪失に寄与し、燃料電池の低い効率を生じる。

【0013】

本発明において、スルホン化ヘテロ原子含有導電性ポリマーグラフト炭素材料が、親水性の特性を示し、従って、湿潤プロセスを促進する。また、これらのスルホン化したポリマーのより高い電気伝導性およびプロトン伝導性は、電子移動プロセスおよびプロトン移動プロセスを促進する。

【0014】

通常の電解質は、水の存在下で正に荷電したイオンおよび負に荷電したイオンに分かれ、それにより、水溶液が伝導性となる物質である。PEM 燃料電池中の電解質は、ポリマー膜 10 である。代表的には、膜材料 (例えば、Nafion (登録商標)) は、厚さが 50 - 175 μm で変動する。ポリマー電解質膜 10 は、水の存在下で膜 10 が容易に吸収し、陰イオンが容易にその構造内で保持されるという点でいくらか通常ではない電解質

10

20

30

40

50

である。膜10に含まれるプロトンのみが移動性かつ遊離しており、膜10を通じた正の荷電を保持する。電池内のこの移動がなければ、回路は、開いたままであり、電流は流れない。

【0015】

ポリマー電解質膜10は、比較的強く、安定な物質であり得る。これらの膜10はまた、有効な気体分離体であり得る。イオン導電体であるが、PEMは電子を伝導しない。この構造の有機的な性質によって、電子絶縁体となる。電子が膜10に移動し得ないことから、電池の一方の側において生成される電子は、回路を完了するために外部海路を通って電池の他方の側に移動せねばならない。電子が電力を提供するのは、この外部経路の間である。

10

【0016】

ポリマー電解質膜10は、固体の有機ポリマーであり、通常、ポリ(ペルフルオロスルホン)酸であり得る。代表的な膜材料であるNafion(登録商標)は、3つの領域からなる:

(1) テフロン(登録商標)のようなフルオロカーボン骨格、長さにおいて何百回も反復された-CF₂-CF-CF₂-。

【0017】

(2) 第三領域に対して分子骨格を接続させる側鎖-O-CF₂-CF-O-CF₂-CF₂-;

(3) スルホン酸イオンSO₃⁻、H⁺からなるイオンクラスター。

20

【0018】

陰イオンSO₃⁻は、側鎖に恒久的に付着され、そして移動し得ない。しかし、膜10は、水を吸収することによって水和するとき、水素イオンが移動できるようになる。イオン移動は、水分子によって結合され、SO₃⁻部位から膜内のSO₃⁻部位へと移動するプロトンによって生じる。この機構により、固体の水和した電解質が良好な水素イオンの導電体である。

【0019】

触媒支持体52は、電子およびプロトンを伝導する役割を果たし、そして触媒56(例えば、貴金属)に固定される。貴金属のコストに起因して、貴金属(例えば、白金)触媒56レベルを低くすることによって、燃料電池のコストを抑えるために多くの努力が行われてきた。このコストを抑えるための一つの方法は、可能な限り最も高い表面積を有する触媒支持体層52を構築することである。

30

【0020】

燃料電池の電極20、50は、代表的に、非常に小さな金属粒子56が分散された炭素52からなる。電極は、いくらか多孔性であり、その結果、気体は、各々の電極を通じて拡散して、触媒56に到達し得る。金属56および炭素52の両方は、電子を良好に伝導するから、電子は、電極を通じて自由に移動することができる。金属について直径約2nmという金属粒子56の小さなサイズにより、ガス分子に対してアクセス可能な金属56の広い総表面積が生じる。総表面積は、金属56の総質量が小さいときでさえ、非常に広い。触媒56のこの高い分散は、燃料電池において適切な電子の流れ(電流)を生成する一つの因子である。

40

【0021】

導電性ポリマーは、電気的な導電性が0.1~100S/cmの範囲の、金属から半導体の導電性に匹敵するクラスの共役二重結合ポリマーである。導電性ポリマーの代表的な例としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、およびポリフェニレンが挙げられる。触媒支持体52材料としてのポリアニリンおよびポリピロール(炭素を含まない)は、双方とも、燃料電池効率を改善することが示されている(例えば、米国特許第5,334,292号およびWO 01/15253)。しかし、これらの材料の長期の安定性は、循環的な操作における電極環境で実証されていない。

【0022】

50

触媒支持体 5 2 材料として単独で使用される導電性ポリマーは、炭素に基づくこれらの支持体 5 2 に比較してコストがより高く、表面積が狭く、しかも安定性が低い。

【 0 0 2 3 】

燃料電池のために現在市販される炭素支持触媒の例は、HiSPECTM シリーズの製品 (Johnson Matthey, Reading, U.K.) である。この製品は、種々のレベルの白金 (または他の金属) を担持した Vulcan (登録商標) XC 72 (Cabot Corporation) カーボンブラックである。これらの市販される炭素支持触媒は非常に高価である。

【 0 0 2 4 】

表面積および電気的伝導性のような因子は、歴史的に、炭素支持材料にとって重要であると考えられてきた。しかし、炭素支持の役割を理解するため、またはそれを最適化するための研究は比較的ほとんど行われていない。

【 0 0 2 5 】

本発明において、スルホン化した導電性ポリマーは、炭素性材料の表面にグラフトされ、それにより、炭素性材料の電気的伝導性ならびにプロトン伝導性を増大させ、そしてハイブリッド材料の安定性は増強されることが期待される。ポリマー-グラフト化技術はまた、炭素支持体の多孔性を減少させ、電極反応に利用可能な金属を増加させる。

【 0 0 2 6 】

さらに、このスルホン化導電性ポリマーでグラフト化された炭素性材料は、非スルホン化導電性ポリマーでグラフト化された炭素性材料と比較して高い電気伝導性およびプロトン伝導性を有することが見出されている。

【 0 0 2 7 】

電極に関連するコストの大部分は、触媒 5 6 を構成する金属の高いコストに起因する。触媒粒子の表面に暴露されるこれらの触媒部位のみが電極の触媒活性に寄与する。従って、反応にアクセス可能な金属の最も高いフラクションを有する電極が最も有効であるべきである。高い多孔性を有する炭素支持体 5 2 は、電極反応にアクセス可能ではない「トラップされた」金属部位を生じる。支持体金属 5 2 における金属触媒 5 6 の分散の程度、および使用中のそのような高度な分散の安定性 (すなわち、焼結および / または凝集に対する触媒の抵抗) は、分散された金属 5 6 が固定され得る表面の部位の表面積および安定性に直接関連する。

【 0 0 2 8 】

本発明において、スルホン化ヘテロ原子含有ポリマー-グラフト炭素材料は、ヘテロ原子 (すなわち、N、O、S など) に固定されることによって、導電性ポリマーに存在する金属粒子の均一な分散および安定化を支援する。また、ヘテロ原子を含む固定基は、金属 (例えば、白金 (Pt)) 結晶粒子の凝集および焼結に抵抗する。

【 0 0 2 9 】

排他的に炭素からなる触媒支持体より広い表面積、しかもより高い密度の固定表面部位を有する触媒支持体 5 2 を提供することが所望される。これは、金属触媒 5 6 の分散を増大および安定化させ、従って必要とされる触媒 5 6 の量を制限する。本発明は、排他的に炭素支持体を有するかまたは排他的に導電性ポリマー支持体を有する電極よりも費用効率性を高くして生産することができる PEMFC 電極を提供する。

【 0 0 3 0 】

上記の理由から、支持される触媒の改善が所望され、本発明によって達成される。

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 3 1 】

(発明の要旨)

本発明の目的に従って、本明細書において実現され、そしてひろく記載されるように、本発明は、一つの局面において、スルホン化導電性ポリマー-グラフト炭素に関する。

【 0 0 3 2 】

10

20

30

40

50

本発明は、粒子状炭素性材料およびヘテロ原子を含む導電性ポリマーを含む組成物であって、導電性ポリマーが炭素性材料にグラフトされている組成物を包含する。

【0033】

本発明はまた、促進された電子的導電性を有する炭素を調製するための方法を包含し、この方法は、粒子状の炭素性材料に、ヘテロ原子を含む導電性ポリマーのモノマーを酸化的に重合させて導電性ポリマーグラフト炭素性材料を形成する工程、およびその導電性のポリマーまたはモノマーを直接的にスルホン化する工程を包含する。

【0034】

粒子状炭素性材料、およびヘテロ原子を含むスルホン化導電性ポリマーを含むデバイスが開示され、ここで、この導電性ポリマーは炭素性材料にグラフトされている。

10

【0035】

さらに、アノード、カソードおよびPEMを含む燃料電池が包含される。

【0036】

本発明は、ヘテロ原子を含むスルホン化導電性ポリマーを、粒子状炭素性材料（例えば、カーボンブラック、グラファイト、ナノカーボン、フラーレン、微細に粉碎された炭素、およびそれらの混合物）に対してインサイチュ重合によってグラフト化するプロセス、およびこのプロセスから得られる組成物に関する。特に、導電性ポリマーは、例えば、スルホン化した、ポリアニリンおよびポリピロールである。本発明は、スルホン化導電性ポリマーグラフト炭素を、燃料電池に適用することに関する。本発明は、特に、燃料電池触媒における支持体材料としてスルホン化導電性ポリマーグラフト炭素を適用することに関する。

20

【0037】

本発明のさらなる利点は、以下の記載において一部説明されており、そしてその記載から一部は自明であるか、または本発明を実施することによって理解され得る。本発明の利点は、添付の特許請求の範囲において特に指摘される要素および組み合わせの手段によって実現および達成される。上記一般的な説明および以下の詳細な説明は、例示および説明のためのみであり、そして特許請求される本発明を制限しないことが理解されるべきである。

【0038】

（発明の説明）

30

本発明の化合物、組成物、物品、デバイスおよび/または方法を開示および記載する前に、本発明は、特定の合成方法、特定の方法に限定されず、当然に変動し得ることが理解されるべきである。また、本明細書において使用される用語は、特定の実施形態のみを起債する目的であり、そして限定することを意図しないことが理解されるべきである。

【0039】

以下の本明細書および特許請求の範囲において、多数の用語に対して言及するが、これは、以下の意味を有すると定義される。

【0040】

本明細書および添付の特許請求の範囲において使用されるように、単数形「a」、「a n」および「t h e」は、文脈が明確にそうではないと意図しない限り、複数形への言及をも含むことが留意されねばならない。従って、例えば、酸化剤（a n o x i d i z i n g a g e n t）との言及は、酸化剤の混合物を含み、還元剤（a r e d u c i n g a g e n t）との言及は、2つ以上の還元剤などの混合物を含む。

40

【0041】

本明細書において範囲は、「約」1つの特定の値から、および/または「約」別の特定の値までとして表現され得る。このような範囲が表現されるとき、別の実施形態は、その1つの特定の値からおよび/またはその別の特定の値までを包含する。同様に、近似として値を表すとき、前置詞「約」との使用は、特定の値が別の実施形態を形成すると理解される。さらに、範囲の各々の端点は、他方の端点に関して双方、および他方の端点とは独

50

立して意味があることが理解される。

【0042】

本明細書および結論としての特許請求の範囲において、組成物もしくは物品における重量部、特定の要素または成分に対する言及は、重量部が表されるその組成物または物品におけるその要素または成分、および他の要素または成分の間の重量関係を示す。従って、2重量部の成分Xおよび5重量部の成分Yを含む化合物は、XおよびYが2:5の重量比で存在し、そしてさらなる成分がその化合物に含まれているか否かに関わりなく、その比率で存在する。

【0043】

成分の重量%は、そうではないと具体的に言及しない限り、成分が含まれる処方物または組成物の総重量に基づく。

【0044】

「任意」または「必要に応じて」とは、続いて記載される事象または環境が生じてもよく生じなくてもよく、そしてその記載がその事象または環境が生じる場合およびその事象または環境が生じない場合を包含する。

【0045】

本明細書において提供される組成物または特性の「有効量」とは、有効量が表現されるその組成物または特性の機能を発揮することができる様な量を意味する。以下に示すように、正確な量は、使用される組成物および観察される処理条件などの認識される変数に応じてプロセスごとに変動する。従って、正確な「有効量」を特定することは可能ではない。しかし、およそその有効量は、当業者により慣用的な実験のみを用いて決定され得る。

【0046】

本明細書において使用される用語「置換された導電性ポリマー」とは、導電性の官能基およびヘテロ原子を含む導電性ポリマーに対して任意の化学的変動を記載するために用いられる。例えば、ポリ-3-メチル-アニリンは、「置換された」ポリアニリンである。

【0047】

本明細書において使用される「燃料電池」(FC)とは、化学反応を燃焼なしに電気エネルギーに変換する電気化学デバイスである。種々のタイプの燃料電池としては、固体酸化物燃料電池(SOFC)、溶融(molten)炭酸燃料電池(MCFC)、アルカリ燃料電池(AFC)、リン酸燃料電池(PAFC)、PEM、および直接メタノール型燃料電池(DMFC)が挙げられる。

【0048】

「プロトン交換膜」(PEM)とは、燃料電池の分野においてポリマー電解質膜、固体ポリマー膜(SPM)または固体ポリマー電解質(SPE)としても知られまたは言及される。PEMFCは、ポリマー電解質膜を利用してプロトンを2つの触媒電極層の間で運び、従って電流を生成するタイプの燃料電池である。PEMは代表的に、100までの温度で作動する。

【0049】

「膜電極アセンブリ」(MEA)とは、通常、電極層に固定または隣接するポリマー膜を含むアセンブリについて使用される用語である。いくつかの場合、MEAはまた、ガス拡散層/材料を備え得る。

【0050】

本明細書において使用される「金属」とは、例えば、貴金属(precious metal)、貴金属(noble metal)、白金族金属、白金、それらの合金および酸化物、ならびに遷移金属およびその酸化物を含む組成物であり得る。本明細書において使用される場合、燃料電池において生じる反応のための触媒として作用するのが「金属」である。金属は、CO汚染に耐用性であり得、そしてまた、直接メタノール型燃料電池においても使用され得る。

【0051】

「アイオノマー」とは、イオン性導電性ポリマー(例えば、Naafion(登録商標))

10

20

30

40

50

) である。アイオノマーはまた、しばしば、イオン導電性を改善するために電極層において使用される。

【0052】

「膜」とは、ポリマー電解質膜、固体ポリマー電解質、プロトン交換膜、分離体、またはポリマー膜としても知られ得る。「膜」とは、触媒電極が配置または固定されるイオン導電性誘電性材料である。当該分野において現在代表的には、最も頻繁に使用される膜は、ペルフルオロスルホン化ポリマー（例えば、Nafion（登録商標））であり、これは、種々の厚さ、等量重量などで得られ得る。

【0053】

本明細書において使用される「電解質」とは、非金属の電気的な導電体であり、電流が10、イオンまたは適切な溶媒に溶解するとイオン性導電体になる物質の移動によって運ばれる。燃料電池のポリマー膜は、電解質である。

【0054】

「電気触媒」とは、「触媒」とも呼ばれ、燃料電池反応のための触媒である金属（上記に定義される）であり、代表的には、触媒支持体（以下に定義される）に支持される。

【0055】

「支持触媒」とは、支持体に分散される金属（上記に定義される）である。

【0056】

「触媒支持体」とは、金属（上記に定義される）が分散される材料であり、代表的には導電性（例えば、カーボンブラック、導電性ポリマー、または改変カーボンブラック）である。20

【0057】

本明細書において使用される「電極」とは、膜に接触されるおよび／または固定される支持電気触媒の層である。電極は、電気触媒に加えて、アイオノマーおよび他の材料を含み得る。

【0058】

「酸素還元反応」とは、ORR、カソード反応またはカソードプロセスとも呼ばれ、プロトンの存在下で酸素ガスが還元され、水を生成する反応である。

【0059】

「水素酸化反応」とは、HOR、アノード反応またはアノード性プロセスとしても知られる。これは、水素ガスがプロトンおよび電子に変換される反応である。30

【0060】

「プロトン」とは、ときに、燃料電池の文脈においてH⁺、水素イオンまたは正イオンとも呼ばれ、触媒材料に対する反応から生じる水素原子の正に荷電した部分である。

【0061】

「アノード」とは、燃料の酸化反応が生じる電極である。

【0062】

「カソード」とは、酸化剤の還元反応が生じる電極である。

【0063】

「ガス（気体）拡散層」またはGDLまたは多孔性裏打ち層とは、電極表面を横切るガス状の反応物の拡散を支援する、電極に隣接する層である。これは、代表的には、カーボンクロスまたはカーボンベース／カーボン含有紙（例えば、Torayによって製造されるもの）である。GDLは、外部回路を通じて電子を運ぶように電気的に導電性であるべきである。40

【0064】

「電流収集体（器）」とは、外部回路に対して電子を通過させるGDLに隣接する、燃料電池の部分であり；ガス分散を支援するチャネルまたは経路（流れ場）を含み得、そして代表的にグラファイトまたは導電性組成物から製造される。

【0065】

「流れ場（flow field）」とは、電極を横切るガス状反応体を分散させるた50

めのスキームである。流れ場は、電流収集体および／またはGDLの部分であり得る。

【0066】

「絶縁体」または「誘電体」とは、電気的に伝導性ではない材料である。

【0067】

「電気的伝導性」または「電子的伝導性」とは、ある材料が電子を伝導する能力をいう。

【0068】

「プロトン伝導性」または「イオン導電性」(IC)とは、ある材料がイオンまたはプロトンを伝導する能力をいう。

【0069】

「白金化」またはより一般的に「金属化」とは、触媒支持体の表面に、金属(上記に定義される)を積層または沈着させるプロセスである。具体的には、白金化は、触媒支持体に白金(Pt)を積層または沈着させるプロセスである。

【0070】

「カーボンブラック」とは、導電性の小葉形態の炭素であり、例えば、触媒支持体(上記)として利用されている。

【0071】

「多孔性」または「透過性」とは、カーボンブラックの多孔性(すなわち、NSAおよびSTAの表面積測定における相違)、あるいは、電極構造の巨視的な多孔性(すなわち、電極層を通じたガス状反応物の拡散能力に関連する)を指すために用いられる。

【0072】

「炭素性」とは、実質的に元素として炭素からなる固体材料を指す。「炭素性材料」とは、限定することなく、i) 単一の規定された構造を有する炭素性化合物；ii) 炭素性粒子の凝集物であって、凝集物が、単一、反復および／または規定された構造もしくは凝集の程度を必ずしも有するとはいえない凝集物が挙げられる。

【0073】

「粒子(状)」とは、別個の粒子の材料を意味する。

【0074】

「分極曲線」、「IV曲線」または「電流-電圧曲線」とは、MEAまたは触媒材料の電気科学的分析から得られるデータ／結果である。

【0075】

「PANI」または「ポリアニリン」は、電気的に伝導性のポリマーである。

【0076】

「PPY」または「ポリピロール」とは、電気的に伝導性のポリマーである。

【0077】

「X線回折(XRD)」とは、材料の結晶学的特性、特に、本明細書において使用される場合、分散された金属粒子のサイズを決定するための分析方法である。

【0078】

「X線光電子分光学(XPS)」または電子走査化学分析(ESCA)とは、材料における科学状態情報を得るための分析方法である。

【0079】

「CO化学吸収」またはより単純にCOとは、材料、特に金属粒子の利用可能な表面積を決定するための分析方法である。

【0080】

本発明は、導電性ポリマー(特に、ヘテロ原子を含むスルホン化導電性ポリマー)を粒子状炭素基板上にグラフト化する方法、および得られる組成物を提供する。スルホン化導電性ポリマー／グラフト化炭素は、独特の触媒支持体として作用して、燃料電池が支持する触媒において電気的伝導性、プロトン伝導性および金属粒子の均一な分散を増大させる。

【0081】

本発明は、燃料電池触媒適用のための炭素基材における電気伝導性およびプロトン伝導

10

20

30

40

50

性を増大する方法を提供する。このスルホン化導電性ポリマーグラフト化炭素基材は、導電性ポリマーグラフト化炭素または任意の他の炭素性材料と比較して、高い電気伝導性およびプロトン伝導性を有している。

【0082】

このスルホン化導電性ポリマーグラフト化炭素基材は、より高度に分散した金属触媒を作製するために水溶液中に分散しやすい。

【0083】

本発明によると、このスルホン化導電性ポリマーグラフト化は、酸化的重合の後の、例えば、アセチルスルホン酸またはクロロスルホン酸を使用する、直接的なスルホン化によって、炭素基材上で実施される。

10

【0084】

別の実施形態において、このスルホン化導電性ポリマーグラフト化炭素性材料は、そのポリマーに対するスルホン化モノマー前駆体の酸化的重合によって、作製された。

【0085】

このグラフト化導電性ポリマーとしては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリフラン、ポリチオフェンの誘導体、ならびにそれらの混合物が挙げられる。

【0086】

本発明はまた、スルホン化導電性ポリマーグラフト化炭素支持体を利用して、金属分散性を増大し、そして、電気伝導性およびプロトン伝導性を増強して、燃料電池触媒を調製する方法を包含する。

20

【0087】

(組成物)

本発明は、粒子状炭素性材料(基板)、およびヘテロ原子を含む導電性ポリマーを含む組成物であって、スルホン化導電性ポリマーが炭素製材量の表面にグラフト化される組成物を包含する。その組成物は、さらに、金属を含み得る。

【0088】

炭素性材料は以下に記載される。炭素性材料は、本発明の組成物の約98重量%未満を占め得、例えば、約2%、約5%、約10%、約15%、約20%、約25%、約30%、約35%、約40%、約45%、約50%、約55%、約60%、約65%、約70%、約75%、約80%、約85%、約90%、約95%、約96%、または約97%であり得る。炭素性材料は、本発明の組成物の約1重量%～約90重量%であり得、例えば、約2%、約5%、約10%、約12%、約15%、約17%、約20%、約22%、約25%、約27%、約30%、約32%、約35%、約37%、約40%、約42%、約45%、約47%、約50%、約52%、約55%、約57%、約60%、約62%、約65%、約67%、約70%、約72%、約75%、約77%、約80%、約82%、約85%、約87%、または約88%であり得る。炭素性材料は、本発明の組成物の約40重量%～約90重量%であり得、例えば、約41%、約44%、約46%、約50%、約51%、約54%、約56%、約60%、約61%、約64%、約66%、約70%、約71%、約74%、約76%、約80%、約81%、約84%、約86%、または約89%であり得る。炭素性材料は、本発明の組成物の約50重量%～約80重量%を占め得、例えば、本発明の約53%、約54%、約55%、約57%、約58%、約60%、約63%、約65%、約67%、約68%、約70%、約73%、約75%、約77%、約78%、または約79%であり得る。

30

【0089】

スルホン化導電性ポリマーは、以下に記載される。スルホン化導電性ポリマーは、本発明の組成物の約0重量%より多く、約100%より少なくあり得、例えば、約1%、約2%、約5%、約10%、約15%、約20%、約25%、約30%、約35%、約40%、約45%、約50%、約55%、約60%、約65%、約70%、約75%、約80%、約85%、約90%、約95%、約96%、約97%、約98%、または約99%であり得る。スルホン化導電性ポリマーは、約1重量%から約50重量%であり得、例えば、

40

50

約 2 %、約 5 %、約 7 %、約 10 %、約 12 %、約 15 %、約 17 %、約 20 %、約 22 %、約 25 %、約 27 %、約 30 %、約 32 %、約 35 %、約 37 %、約 40 %、約 42 %、約 45 %、約 47 %、約 48 %、または約 49 %であり得る。スルホン化導電性ポリマーは、本発明の組成物の約 20 重量 % ~ 約 50 重量 % であり得、例えば、約 22 %、約 24 %、約 25 %、約 30 %、約 35 %、約 40 %、約 45 %、約 47 %、または約 48 % であり得る。

【0090】

スルホン化導電性ポリマーはまた、以下にもまた記載されるヘテロ原子を含む。

【0091】

スルホン化ヘテロ原子を含む導電性ポリマーは、炭素性材料の表面にグラフトされる。この導電性ポリマーは、例えば、以下に記載の方法により炭素性材料にグラフトされ得る。この導電性ポリマーは、例えば、1) 炭素性材料を有する導電性ポリマーのモノマーを酸化的に重合し、その後、直接的にそのポリマーをスルホン化することによって、または、2) 炭素性材料を有する導電性ポリマーのスルホン化モノマーを酸化的に重合することによって、炭素性材料に形成およびグラフト化され得る。

10

【0092】

組成物は、さらに金属を含み得る。金属は以下に記載される。

【0093】

金属は、組成物の約 2 重量 % ~ 約 80 重量 % であり得、例えば、約 3 %、約 5 %、約 7 %、約 8 %、約 10 %、約 12 %、約 13 %、約 15 %、約 17 %、約 20 %、約 22 %、約 25 %、約 27 %、約 30 %、約 32 %、約 35 %、約 37 %、約 40 %、約 42 %、約 45 %、約 47 %、約 50 %、約 52 %、約 55 %、約 57 %、約 60 %、約 62 %、約 65 %、約 67 %、約 70 %、約 72 %、約 75 %、または約 78 % であり得る。金属は、組成物の約 2 % ~ 約 60 % であり得、例えば、約 5 %、約 7 %、約 10 %、約 12 %、約 15 %、約 20 %、約 25 %、約 30 %、約 35 %、約 40 %、約 45 %、約 50 %、約 55 %、または約 57 % であり得る。金属は、組成物の約 20 重量 % から約 40 重量 % であり得、例えば、約 22 %、約 25 %、約 30 %、約 35 % または約 38 % であり得る。金属は、組成物を「通じて」(すなわち、組成物の表面または組成物のスルホン化導電性ポリマーにおいて) 均一に分配され得る。

20

【0094】

30

(炭素性材料)

炭素性材料は、電気的に伝導性の炭素であり、そして「合理的に広い」表面積を有する、任意の粒子状の炭素性材料であり得る。例えば、カーボンブラック、グラファイト、ナノカーボン、フラーレン、フラーレン材料、微細粉碎カーボン、またはこれらの混合物が使用され得る。

【0095】

(カーボンブラック)

炭素性材料は、カーボンブラックであり得る。本発明におけるカーボンブラックの選択は重要ではない。任意のカーボンブラックが、本発明において使用され得る。約 200 ~ 約 1000 m² / g (例えば、200 m² / g、220 m² / g、240 m² / g、250 m² / g、300 m² / g、350 m² / g、400 m² / g、450 m² / g、500 m² / g、550 m² / g、600 m² / g、650 m² / g、700 m² / g、750 m² / g、800 m² / g、850 m² / g、または950 m² / g) の表面積(窒素表面積、NSA)を有するカーボンブラックが使用され得る。具体的には、240 m² / g (NSA、ASTM D6556) の表面積を有するカーボンブラックが使用され得る。カーボンブラックは、金属分散について有効な微細さを有することが好ましい。カーボンブラックは、ガス拡散について構造的有効性を有することが好ましい。

40

【0096】

50

カーボンブラックは、本発明の組成物の約 98 % 未満であり得、例えば、約 2 %、約 5 %、約 10 %、約 15 %、約 20 %、約 25 %、約 30 %、約 35 %、約 40 %、約 45 % であり得る。

%、約50%、約55%、約60%、約65%、約70%、約75%、約80%、約85%、約90%、約95%、約96%、または約97%であり得る。カーボンブラックは、組成物の約1重量%～約90重量%であり得、例えば、約2%、約5%、約10%、約1%、約15%、約17%、約20%、約22%、約25%、約27%、約30%、約32%、約35%、約37%、約40%、約42%、約45%、約47%、約50%、約52%、約55%、約57%、約60%、約62%、約65%、約67%、約70%、約72%、約75%、約77%、約80%、約82%、約85%、約87%、または約88%であり得る。カーボンブラックは、組成物の約40重量%～約90重量%であり得、例えば、約41%、約44%、約46%、約50%、約51%、約54%、約56%、約60%、約61%、約64%、約66%、約70%、約71%、約74%、約76%、約80%、約81%、約84%、約86%、または約89%であり得る。カーボンブラックは、本発明の組成物の約50重量%～約80重量%であり得、例えば、約53%、約54%、約55%、約57%、約58%、約60%、約63%、約65%、約67%、約68%、約70%、約73%、約75%、約77%、約78%、または約79%であり得る。
10

【0097】

当業者は、カーボンブラック粒子が物理的かつ電気的に伝導性の特性を有し、その特性がおもに、粒子および凝集物のサイズ、凝集物の形状、黒鉛次元の程度、および粒子の表面化学によって決定されると理解する。

【0098】

また、高度の結晶または高度の黒鉛状の粒子の導電性は、より無結晶性の粒子の導電性よりも高い。一般に、カーボンブラック粒子の任意の形態が、本発明の実施において適切であり、そしてサイズ、構造および黒鉛次元の程度の特定の選択は、カーボンブラックの物理的および導電性の要求に依存する。
20

【0099】

当業者は、特定の適用のための適切なカーボンブラックを容易に選択し得る。

【0100】

カーボンブラックは、市販されている（例えば、Columbian Chemical Company, Atlanta, GA）。

【0101】

(他の炭素性材料)

粒子状炭素性材料は、カーボンブラック以外の材料であり得る。本発明における他の炭素性材料の選択は、重要ではない。電気的に伝導性の炭素であり、そして「合理的に広い」表面積を有する、実質的に任意の炭素性材料が本発明において使用され得る。例えば、グラファイト、ナノカーボン、フラーレン、フラーレン材料、微細粉碎炭素、またはそれらの混合物が使用され得る。
30

【0102】

炭素性材料は、金属分散のための有効な微細さを有することが好ましい。炭素性材料は、ガス拡散のために有効な構造を有することが好ましい。

【0103】

当業者は、特定の適用のための炭素性材料を容易に選択することができる。
40

【0104】

これらの炭素性材料は市販されている。

【0105】

炭素性材料は、本発明の組成物の約98重量%未満で存在し得、例えば、約2%、約5%、約10%、約15%、約20%、約25%、約30%、約35%、約40%、約45%、約50%、約55%、約60%、約65%、約70%、約75%、約80%、約85%、約90%、約95%、約96%、または約97%であり得る。炭素性材料は、組成物の約1重量%～約90重量%であり得、例えば、約2%、約5%、約10%、約12%、約15%、約17%、約20%、約22%、約25%、約27%、約30%、約32%、約35%、約37%、約40%、約42%、約45%、約47%、約50%、約52%、
50

約 5 5 %、約 5 7 %、約 6 0 %、約 6 2 %、約 6 5 %、約 6 7 %、約 7 0 %、約 7 2 %、約 7 5 %、約 7 7 %、約 8 0 %、約 8 2 %、約 8 5 %、約 8 7 %、または約 8 8 % であり得る。炭素性材料は、組成物の約 4 0 重量 % ~ 約 9 0 重量 % であり得、例えば、約 4 1 %、約 4 4 %、約 4 6 %、約 5 0 %、約 5 1 %、約 5 4 %、約 5 6 %、約 6 0 %、約 6 1 %、約 6 4 %、約 6 6 %、約 7 0 %、約 7 1 %、約 7 4 %、約 7 6 %、約 8 0 %、約 8 1 %、約 8 4 %、約 8 6 %、または約 8 9 % であり得る。炭素性材料は、本発明の組成物の約 5 0 重量 % ~ 約 8 0 重量 % であり得、例えば、約 5 3 %、約 5 4 %、約 5 5 %、約 5 7 %、約 5 8 %、約 6 0 %、約 6 3 %、約 6 5 %、約 6 7 %、約 6 8 %、約 7 0 %、約 7 3 %、約 7 5 %、約 7 7 %、約 7 8 %、または約 7 9 % であり得る。

【0106】

10

(導電性ポリマー)

本発明において使用される導電性材料は、本発明の考査される目的のために有効な任意の導電性材料である。具体的には、導電性材料は、導電性ポリマーであり得る。導電性ポリマーは、伸長した共役 / 非局在化した二重結合に対して電子的な伝導性に寄与し得、ヘテロ原子の存在によって提供される非共有電子対を含む、任意の有機ポリマーであり得る。

【0107】

20

ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリ (p - フェニレンオキシド)、ポリ (p - フェニレンスルフィド)、置換導電性ポリマー、またはその混合物が使用され得る。具体的には、導電性ポリマーは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリフラン、ポリチオフェン、またはその混合物を含み得る。これらのポリマーの混合物は、それぞれのポリマーのモノマーの物理的混合物およびコポリマーを含み得る。本明細書において使用される場合、ポリマーとの言及はまた、コポリマーを包含する。より詳細には、導電性ポリマーは、ポリアニリンまたはポリピロールを含み得る。

【0108】

30

導電性ポリマーは、酸化的重合のようなプロセスにおいて炭素性材料表面にグラフト化される。得られる所望の導電性ポリマーのモノマーまたは所望のスルホン化導電性ポリマーのスルホン化モノマーは、炭素性材料の存在下で重合され、次いで、そのポリマーがその炭素性材料にグラフト化される。これを作製するための方法は、以下のように記載される。非スルホン化モノマーが使用されると、このポリマーは、次いで、直接的にスルホン化される。

【0109】

最終組成物におけるスルホン化ポリマーの存在は、XPSの結果および観察される物理的な特性（例えば、組成物からフィルムをプレスする能力）によって支持される。

【0110】

当業者は、特定の適用のための導電性材料（例えば、導電性ポリマー）を容易に選択することができる。導電性ポリマーは、市販されており、そして当業者によって容易に調製される。

【0111】

40

導電性ポリマーはヘテロ原子を含む。このヘテロ原子は、例えば、N、S および O であり得る。得られるポリマーの重量 % でのヘテロ原子の量は、ポリマーのために用いられるモノマーにおけるヘテロ原子の重量 % と同じである（例えば、アニリン / ポリアニリンについて 15 % N、およびピロール / ポリピロールについて 21 % N）。導電性ポリマーにおけるヘテロ原子の位置もまた、対応するモノマーに依存する。

【0112】

当業者は、どのヘテロ原子が、特定の適用のために特定の導電性ポリマーに有されるべきか容易に選択することができる。ヘテロ原子を有する導電性ポリマーは、市販されており、そして当業者によって容易に調製される。

【0113】

50

スルホン化ポリマーまたはスルホン化モノマーは、一般式 - SO₃ M のスルホネート置

換基を提供し、ここで、Mは、水素またはカチオン種である。ポリマー上の任意の数のスルホネート基は、ポリマー上のスルホネート基のないものよりも良好である。ポリマー上に配置し得るスルホネート基の理論的な任意の最大数まではスルホネート基の数の増加とともに、その伝導性は、増大する。より具体的には、1モノマー単位当たり約0.1～約3の等価なスルホネート基が、そのポリマー上に存在し得る。具体的には、1ポリマー上の1モノマー当たり、約0.4、1または2の等価なスルホネート基が、存在し得る。そのポリマー上の1モノマー単位当たり、約0.2、0.3、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、または2.9の等価なスルホネート基が存在し得る。

10

【0114】

ヘテロ原子を有するスルホン化導電性ポリマーは、カーボンブラック表面にグラフト化され、例えば、それによって、炭素性材料の電気的伝導性およびハイブリッド（すなわち、ポリマー+炭素）材料の安定性を増大させることができることが期待される。ポリマーグラフト化プロセスはまた、カーボンブラックの多孔性を減少させる。

【0115】

グラフト化プロセスは、以下に記載される。

【0116】

スルホン化ヘテロ原子含有導電性ポリマーグラフト炭素材料はまた、親水性の特性を示し、従って、例えば、燃料電池適用において使用されるときに湿潤プロセスを増強する。また、これらのポリマーのより高い導電性は、電子移動プロセスを容易にする。

20

【0117】

スルホン化導電性ポリマーは、本発明の組成物の、約0重量%より多く、約100重量%未満であり得、例えば、約1%、約2%、約5%、約10%、約15%、約20%、約25%、約30%、約35%、約40%、約45%、約50%、約55%、約60%、約65%、約70%、約75%、約80%、約85%、約90%、約95%、約96%、約97%、約98%、または約99%であり得る。スルホン化導電性ポリマーは、約1重量%～約50重量%であり得、例えば、約2%、約5%、約7%、約10%、約12%、約15%、約17%、約20%、約22%、約25%、約27%、約30%、約32%、約35%、約37%、約40%、約42%、約45%、約47%、約48%、または約49%であり得る。導電性ポリマーは、本発明の組成物の約20%～約50%であり得、例えば、約22%、約24%、約25%、約30%、約35%、約40%、約45%、約47%、または約48%であり得る。

30

【0118】

炭素性材料にグラフト化されたグラフト化スルホン化導電性ポリマー（ヘテロ原子を含む）は、炭素性材料単独または導電性質ポリマー単独であるよりも、触媒として使用する場合に優れた、電気伝導性、プロトン伝導性、および水処理を提供する。

【0119】

(触媒支持体)

本発明の組成物は、触媒支持体として利用され得る。本発明の触媒支持体は、炭素性材料および導電性材料（例えば、ヘテロ原子を含むスルホン化導電性ポリマー）を含む。導電性ポリマーは、炭素性材料にグラフト化されており、従って、単なる混合物ではなく、単一の材料を形成する。

40

【0120】

触媒支持体は、導電性ポリマーがグラフト化された炭素性材料を含む。各々の成分の量は以下に記載される。

【0121】

触媒支持体を作製する方法が以下に記載される。

【0122】

以下の実施例10は、炭素「単独」よりも、および導電性ポリマーグラフトカーボンブ

50

ラックよりも、本発明の触媒支持体について電気伝導性およびプロトン伝導性が増大することを実証する。

【0123】

(金属 / 触媒)

本発明の組成物は、さらに金属を含み得る。金属は、例えば、白金、イリジウム、オスミウム、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、バナジウム、クロム、またはその混合物、またはその合金であり得る、具体的には、金属は白金であり得る。

【0124】

上記のように、金属はまた、触媒として有効な合金または金属の酸化物であり得る。

【0125】

金属の形態および / またはサイズは、単位質量あたり可能な最大の金属表面積を提供することが所望される。この目的を達成するために可能な限り、金属粒子のサイズを小さく維持することが所望される。一般的に、当該分野において、金属粒子は、焼結に起因して燃料電池において使用する際約 2 nm から約 6 nm であり、約 2 nm 未満のサイズは、よりよい性能を提供し得る。原子白金は、例えば、理想できであり、約 3 原子の群において見いだされる。

【0126】

金属の量は、任意の量であり得る。金属の量は、有効な触媒量であり得る。当業者は、所望の性能のために有効な量を決定し得る。

【0127】

金属は、組成物の約 2 % ~ 約 80 % であり得、例えば、約 3 %、約 5 %、約 7 %、約 8 %、約 10 %、約 12 %、約 13 %、約 15 %、約 17 %、約 20 %、約 22 %、約 25 %、約 27 %、約 30 %、約 32 %、約 35 %、約 37 %、約 40 %、約 42 %、約 45 %、約 47 %、約 50 %、約 52 %、約 55 %、約 57 %、約 60 %、約 62 %、約 65 %、約 67 %、約 70 %、約 72 %、約 75 %、または約 78 % であり得る。金属は、組成物の約 2 % から約 60 % であり得、例えば、約 5 %、約 7 %、約 10 %、約 12 %、約 15 %、約 20 %、約 25 %、約 30 %、約 35 %、約 40 %、約 45 %、約 50 %、約 55 %、または約 57 % であり得る。金属は、組成物の約 20 % ~ 約 40 % であり得、例えば、約 22 %、約 25 %、約 30 %、約 35 %、または約 38 % であり得る。金属は、組成物を「通じて」(すなわち、組成物の表面またはこの組成物の導電性ポリマー中に) 均一に分布され得る。

【0128】

当業者は、特定の適用のために、どの金属を組成物において使用するべきかを容易に選択することができる。

【0129】

(支持触媒 / 電極)

上記触媒支持体は、さらに金属を含み得る。この得られた組成物は、燃料電池におけるように、支持触媒 (または電極) であり得る。

【0130】

触媒支持体および金属は、上記されている。金属は、触媒支持体を「通じて」均一に分布され得る。

【0131】

支持触媒は、以下に記載される方法によって作製され得る。例えば、支持触媒は、ヘテロ原子を含むスルホン化導電性ポリマーを粒子状炭素性材料にグラフト化し、ついで金属を加えることによって作製され得る。より具体的には、ヘテロ原子を含むスルホン化導電性ポリマーは、炭素性材料の存在下で導電性ポリマーのモノマーの酸化的重合、そのポリマーの直接的なスルホン化、そして、その後の金属化 (例えば、白金化) することによって炭素性材料 (例えば、カーボンブラック) に形成およびグラフト化され得る。あるいは、ヘテロ原子を含有するこのスルホン化導電性ポリマーは、炭素性材料の存在下での、その導電性ポリマーのスルホン化したモノマーの酸化的重合およびその後の金属化 (例えば

10

20

30

40

50

、白金化)によって炭素原子材料(例えば、カーボンブラック)に形成され、そしてグラフト化され得る。

【0132】

支持触媒は、そのような支持触媒を必要とする種々の適用において使用され得る。そのような適用の一つの例は、燃料電池において存在し、特に、燃料電池における電極としてあり得る。

【0133】

支持触媒の表面積および導電性のような因子は、歴史的に重要であると考えられてきた。本発明までは、炭素支持部分の役割を理解し、そしてそれを最適化するための研究は、相対的にほとんどされていない。

10

【0134】

本発明において、スルホン化導電性ポリマーGラフト化カーボンブラックは、例えば、そのスルホン化導電性ポリマーに存在するヘテロ原子に金属を固定することによって金属の均一な分散を支援する。また、ヘテロ原子含有固定基は、白金(Pt)(または他の金属)粒子の凝集および焼結を防止することを容易にする。

【0135】

スルホン化導電性ポリマーは、カーボンブラック表面にグラフト化され、例えば、それによって、炭素性材料の電気的伝導性およびプロトン伝導性、ならびにハイブリッド材料の安定性を増大させることを増強することが期待される。ポリマーGラフト化プロセスに起因する、カーボンブラックの利用可能な多孔性の減少は、電極反応のためにアクセス可能な金属の増加を生じる。

20

【0136】

燃料電池における炭素支持された触媒のための産業における現在の標準は、代表的には、約10-40%または10-60%の白金が負荷されたJohnson Matthey HiSPECTMシリーズである。

【0137】

以下の実施例11は、HiSPECTM支持触媒に対する、本発明の支持触媒におけるカーボンブラックのPtの分散の比較を示す。

30

【0138】

(デバイス)

本発明は、種々のデバイスを包含する。

【0139】

(電極)

本発明の電極は、上記されている。本発明の電極は、アノード、カソードまたはその両方のいずれかとして作動し得る。

40

【0140】

(膜電極アセンブリ(MEA))

燃料電池におけるアノード/膜/カソード(電極/電解質/電極)の組み合わせは、膜/電極アセンブリ(MEA)と言及される。PEM燃料電池におけるMEAの進化は、幾多もの世代を経てきた。オリジナルの膜/電極アセンブリは、Gemini宇宙プログラムのために1960年代に構築され、そして4mgPt/cm²膜面積を使用した。これは、1mgのPtあたり約0.5アンペアを生成した。現在の技術は、製造業者により異なるが、Ptの総負荷量は、もとの4mg/cm²から約0.5mg/cm²にまで減少した。研究室での研究は、現在、0.15mg/cm²のPt負荷を使用し、これは、1mgのPtあたり約15アンペアを生成することができる。

【0141】

膜/電極アセンブリ構造は、顕著に変動するが、以下は、代表的な手順の一つである。支持触媒/電極材料は、まず、適切な量の支持触媒(炭素に分散された金属粉末、例えば、Pt)および溶媒(例えば、アルコール)に溶解した膜材料(アイオノマー)の溶液を完全に一緒に混合することによって液体「インク」の形態で調製される。いったん「イン

50

ク」が調製されると、固体膜（例えば、Nafion（登録商標））の表面上に、多数の異なる方法で塗布される。最も単純な方法は、触媒「インク」を乾燥した膜固体片の上に塗布することを包含する。湿潤支持触媒層および膜は、触媒層が乾燥するまで加熱される。ついで、膜がひっくり返され、他方の面においてこの手順が反復される。ついで、支持触媒層が膜の両方の面で形成される。乾燥膜／電極アセンブリは、次に、膜が燃料電池動作の必要なH⁺形態であることをも確実にするために、希酸溶液を浸すことによって再水和される。最終工程は、蒸留水中で完全にリーンスすることである。ついで、膜／電極アセンブリは、燃料電池ハードウェアへの挿入のために用意ができている。

【0142】

膜／電極アセンブリは、例えば約200μmの総厚さ、および十分に作動された成分内に入れられる場合、約0.7Vのカソードおよびアノードの間の電圧で、膜／電極アセンブリの平方cmについて、0.5アンペアの電流よりも従来多く生成することができる。

【0143】

（支持触媒／電極）

本発明の支持触媒／電極は、上記されている。

【0144】

支持触媒／電極は、以下に記載されるMEAの膜に塗布され得る。例えば、支持触媒は、溶媒に加えられ、膜に「ペンキ塗布」（paint）される。当業者は、支持触媒を膜にと付するための方法を容易に決定することができる。

【0145】

（移動膜／電極）

PEMは、ガスを安全に分離することを維持しつつ、必要なプロトンを、アノードからカソードに運ぶ。

【0146】

膜／電極アセンブリにおける膜の厚さは、膜の型により変動し得る。支持触媒層の厚さは、各々の電極においてどの程度の量の金属が使用されるかに依存する。例えば、約0.15mg Pt/cm²を含む支持触媒層について、支持触媒層の厚さは、10μm付近であり得る。支持触媒層の厚さは、例えば、約0.1μm～約50μmであり得、そしてより詳細には、約20μm～約30μmのオーダーであり得る。上記の50μmの厚さは、質量移動の問題を増加させるのに有効たらしめるには、厚すぎる。支持触媒の適切な厚さは、当業者によって決定され得る。

【0147】

MEAの膜は、誘電体のイオン的に伝導性の材料であり得る。膜は、燃料電池内の条件に抵抗するに十分抵抗性であることが所望される。適切な膜は、当業者によって決定され得る。

【0148】

MEAの膜は、アイオノマーであり得、具体的には、ペルフルオロスルホン化アイオノマーであり得る。より具体的には、膜は、ポリ（テトラフルオロエチレン）ベースのカチオン交換アイオノマー（例えば、Nafion（登録商標）（DuPont、Wilmington, DE; Fayetteville, NC）であり得る。Nafion（登録商標）は、少量のスルホン官能基またはカルボキシル官能基を含むペルフルオロ化されたポリマーである。その一般化学構造は、以下からわかり得る。ここで、Xは、スルホン官能基またはカルボキシル官能基であり、Mは、中和形態の金属カチオンまたは酸形態のH⁺のいずれかである。

【0149】

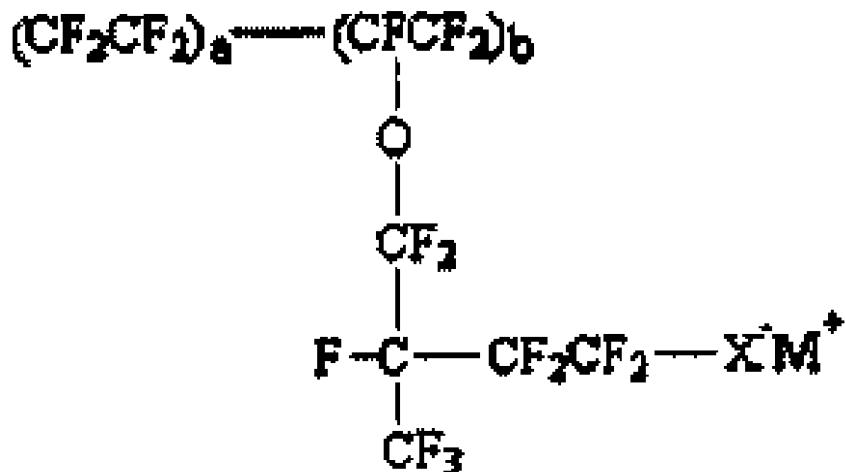
10

20

30

40

【化1】



10

MEAは、アノード、カソードおよび膜を含む。

【0150】

アノードは、本発明の電極であり得る。電極は、電気的に伝導性であり、反応物が拡散するに十分多孔性であり、そして膜に対してプロトンを運ぶことができるべきである。カソードはまた、本発明の電極であり得る。

【0151】

図8は、本発明のMEAの官能性を実証する。

【0152】

(燃料電池)

燃料電池は、MEA、燃料供給器、および酸化物供給器を備える。燃料電池は、代表的には、MEA、裏打ち層、および流れ場/電流収集器、燃料供給器および酸化物供給器を備える。

【0153】

(MEA)

30

MEAは以下に記載される。

【0154】

(裏打ち層)

燃料電池のハードウェアは、裏打ち層を包含し得る。この層は、一般に、アノードの次のものおよびカソードの次のものであり、そして多孔性のカーボン紙またはカーボンクロスから作製される。これらは、電子がアノードから出て行き、そしてカソードに入るよう にし向けることができる材料から作製される。

【0155】

裏打ち層は、市販されているかまたは当業者により調製され得る。適切な裏打ち層は、当業者により選択され得る。

40

【0156】

(流れ場/電流収集器)

燃料電池のハードウェアは、流れ場および電流収集器を備え得る。各々の裏打ち層の外側表面に対してプレスされるのは、双極性プレート(bipolar plate)と呼ばれるハードウェアの一片であり得る。この双極性プレートは、しばしば、流れ場および電流収集器の二重の役割を果たす。このプレートは、一般に、軽い重量で強度で、ガス透過性で、電子伝導性の材料から作製され；グラファイト、金属、または複合プレートが一般に使用される。

【0157】

双極性プレートは、プレートに対して機械化されたチャネルのようなガス流れ場を提供

50

し得る。チャネルは、それが燃料電池が入る点からガスが排出する点にまで反応ガスを運ぶ。パターン、幅および深さは、膜／電極アセンブリの活性面積に対して均一にガスが横切るような分散の有効性に対して大きな影響を有する。流れ場はまた、膜に対する水供給およびカソードからの水除去に対して影響する。

【0158】

双極性プレートはまた、電流収集器としても作用し得る。水素の酸化によって生成された電子は、アノードを通じて、裏打ち層を通じておよびプレートを通じて伝導された後、それらが電池から排出され得、外部回路を通じて移動し、そしてカソードプレートにて電池に再度進入する。

【0159】

流れ場および電流収集器は、市販されているか、または当業者によって調製され得る。適切な流れ場および電流収集器は当業者によって選択され得る。

【0160】

本発明のデバイスおよび方法は、燃料電池を調製および使用するにおいて有用である。他の適用は、現在の改変炭素製品が、他の材料と組み合わせて使用されるとき、エネルギー変換デバイス（例えば、燃料電池、電池（バッテリー）、またはキャパシタ）における電極および双極性プレート（または電流収集器プレート）を包含し得る。

【0161】

（方法）

（酸化重合）

本発明の方法は、ヘテロ原子を含む導電性ポリマーのモノマーと粒子状炭素性材料とを、酸化剤の存在下で接触させる工程、従って、炭素性材料に、モノマーの重合および得られるポリマーのグラフト化を有効に同時にを行うことを包含する。

【0162】

この接触は、液体相で行うことができるが必ずしも必要ではない。

【0163】

酸化的重合を容易にする任意の方法が使用され得る。当業者は、本発明の目的および特性を維持する、導電性ポリマーを炭素性材料にグラフト化する（モノマーを重合する）ための方法を決定することができる。

【0164】

酸化的重合の後に、直接的スルホン化が続き得る。直接的スルホン化は、例えば、アセチルスルホン酸またはクロロスルホン酸を使用して実施され得る。

【0165】

あるいは、導電性ポリマーのスルホン化モノマーは、酸化的重合において使用され得る。このスルホン化モノマーは、種々の方法によって作製され得；また、スルホン化モノマーは、（例えば、Aldrichから）市販されている。スルホン化モノマーを生成する種々の方法は、当業者にとって公知である。

【0166】

この反応スキーム／方法の例は以下を包含する：

【0167】

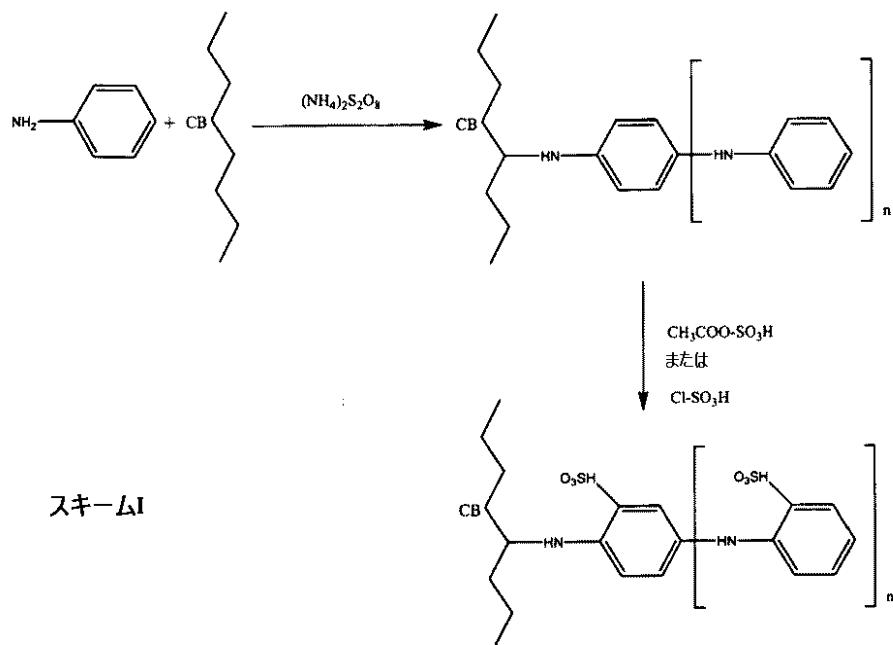
10

20

30

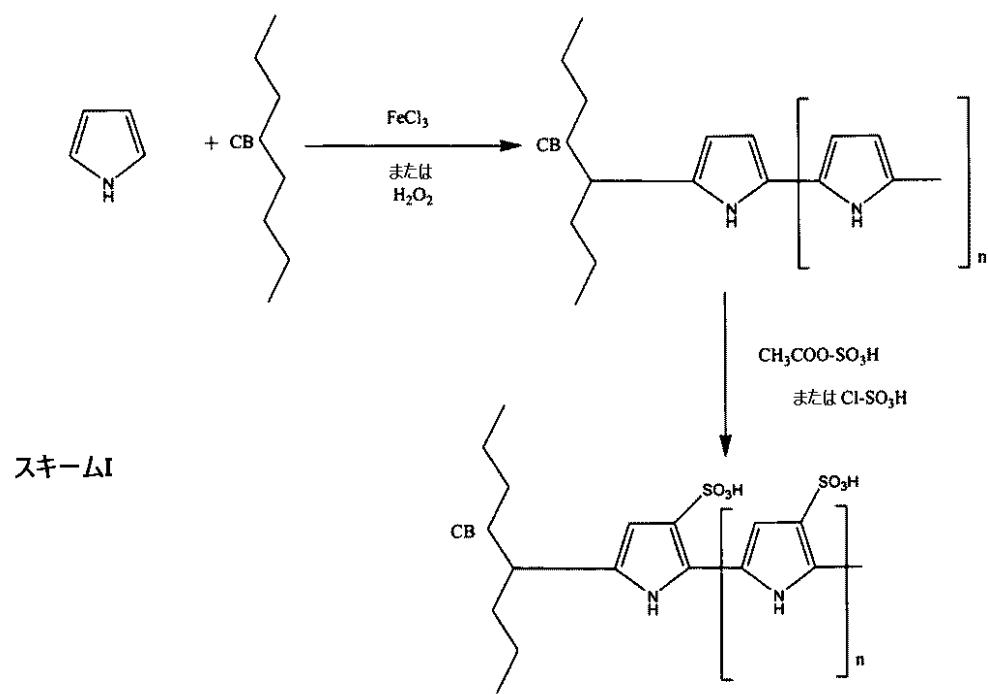
40

【化2-1】



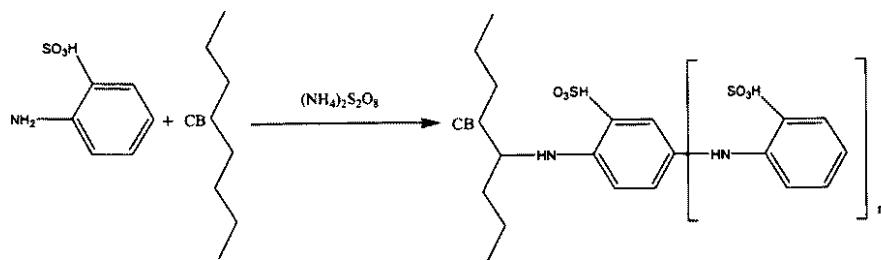
【0168】

【化2-2】



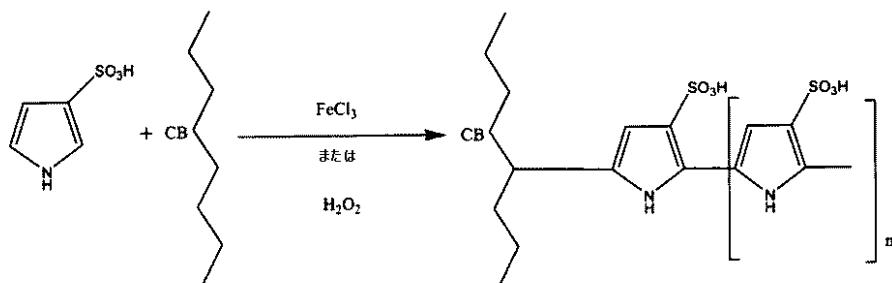
【0169】

【化2-3】



スキームII

10



スキームII

20

【0170】

酸化剤は、モノマーの量に対して化学量論的な量／モル等量で加えることができる。例えば、モノマーに対する酸化剤が1：1のモル比を以下の実施例について使用した。

【0171】

反応は、室温および圧力で行うことができる。反応の特定の例は、以下の実施例において与えられる。反応は、例えば、約70までの温度で実施することができる。

【0172】

この方法の特定の実施例は、以下の実施例1～5において記載される。

30

【0173】

炭素性材料の水性スラリーが使用され得る。わずかに酸性の条件（例えば、pHが約4～約5）が使用され得る。例えば、約2時間の反応時間が使用され得る。

【0174】

スルホン化剤は、種々のスルホン化剤（例えば、クロロスルホン酸またはアセチルスルホン酸）であり得る。このアセチルスルホン酸は、無水酢酸および濃スルホン酸からインサイチュで生成され得る。

【0175】

（炭素性材料）

粒子状の炭素性材料は、上記の組成物の節において詳述される。

40

【0176】

（導電性ポリマー）

ヘテロ原子および対応するモノマーを含む導電性ポリマーは、上記されており、以下の組成物の節において詳細に説明されている。

【0177】

スルホン化ポリマーは、非スルホン化モノマーを使用、その後のポリマーの直接的スルホン化、またはするスルホン化モノマーを使用することで形成され得る。

【0178】

（酸化剤）

反応は、酸化剤の存在下で行われ得る。酸化剤は、モノマーの重合を容易にするために

50

十分な酸化条件を創造するために使用される。種々の酸化剤が当該分野において公知である。これらの酸化剤は、容易に市販されているか、または当業者に公知の方法によって容易に合成される。

【0179】

適切な酸化剤の選択は、所望の用途について当業者によって容易に決定される。

【0180】

使用され得る酸化剤の例としては、過硫酸アンモニウム、塩化鉄(III)、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、塩素酸カリウム、塩化白金酸、または酸化剤の組み合わせが挙げられる。

【0181】

いくつかのモノマーは、他のモノマーよりもより強い酸化剤を必要とする。

【0182】

酸化剤の量は、触媒量で使用されるのではなく、モノマーに対して化学量論的であり得る。

【0183】

当業者は、特定の適用について、酸化剤の条件、量および選択を決定することができる。

【0184】

(スルホン化剤)

スルホン化剤は、任意のスルホン化剤であり得る。いずれか特定のスルホン剤またはその方法を必要とすることが想定されない。スルホン化剤は、市販されている。種々のスルホン化方法は、当業者にとって公知である。スルホン化剤の例としては、クロロスルホン酸またはアセチルスルホン酸が挙げられる。クロロスルホン酸は、市販されている。このアセチルスルホン酸は、無水酢酸および濃スルホン酸からインサイチュで生成され得る。アセチルスルホン酸は、代表的には、スルホン酸に使用される場合、インサイチュで生成され得る。

【0185】

モノマーまたはポリマーは、ポリマーにスルホネート基を加えるのに十分な時間および濃度で、ポリマーをスルホン化剤と接触させることによってスルホン化され得る。導電性ポリマーグラフト化炭素は、スルホン化剤と接触され、その組成物の導電性ポリマー部分がスルホン化され得る。

【0186】

(金属の付加 / 金属化)

金属は、ポリマーグラフト化炭素性材料に対して、その調製の後で加えることができる。金属は、金属化によって加えられ得る。例えば、金属が白金である場合、白金化の一つの方法が以下に記載される。

【0187】

当業者は、特定の適用について、金属化する方法の選択を決定することができる。種々の金属化剤が当該分野において公知である。これらの金属化剤は、容易に市販されているか、または当業者に公知の方法によって容易に合成される。

【0188】

金属化剤の量は、当業者によって、所望の適用について容易に決定される。

【0189】

(白金化)

白金化剤は、グラフト化された炭素性材料に白金を加えるために使用され得る。種々の白金化剤が当該分野において公知である。これらの白金化剤は、容易に違反されているか、または当業者に公知の方法によって容易に合成され得る。

【0190】

適切な白金化剤の選択は、所望の適用について当業者によって容易に決定される。一般に、所望の金属を含む任意の物が使用され得、例えば、その金属を含む任意の塩または有

10

20

30

40

50

機化合物が使用され得る。

【0191】

使用され得る白金化剤の例としては、白金塩：塩化白金酸、硝酸白金、白金ハライド、白金シアニド、白金スルフィド、有機白金酸、またはそれらの組み合わせが挙げられる。

【0192】

白金化剤の量は、所望の適用について当業者によって容易に決定される。

【0193】

(還元剤)

還元剤は、金属を金属化形態に還元するために用いられ得る。種々の還元剤が、当該分野において公知である。これらの還元剤は、容易に市販されるか、または当該分野において公知の方法によって容易に合成され得る。

【0194】

現在の方法のために還元剤の量は常に、化学量論的に過剰である。

【0195】

適切な還元剤の選択は、所望の適用について当業者によって容易に決定される。

【0196】

使用され得る還元剤の例としては、ホルムアルデヒド、蟻酸、ホウ素水素ナトリウム、水素、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、または還元剤の組み合わせが挙げられる。

【実施例】

【0197】

以下の実施例は、当業者に、本明細書において請求される化合物、組成物、物品、デバイスおよび/または方法が作製および評価される方法の完全な開示および記載を提供するために提示され、そして純粹に本発明の例示であることを意図し、そして本発明者らがその本発明として考える範囲を限定する意図はない。数値(例えば、量、温度など)に関して正確さを確保するための努力がなされたが、いくらかの誤差および偏差を考慮すべきである。そうではないと言及しない限り、部は重量部であり、温度は摂氏であるか周囲温度であり、そして圧力は大気圧であるかまたはその付近である。

【0198】

(実施例1：スルホン化ポリアニリンでグラフト化されたカーボンブラックの調製)

この実施例は、アニリンおよび過硫酸アンモニウム、その後の直接スルホン化を用いることによる、ポリアニリンのカーボンブラック表面へのグラフト化を記載する。

【0199】

スラリーを、750mlの脱イオン(DI)水中で、100g CDX-975カーボンブラック(NSA表面積240m²/gおよび油吸収性170ml/100g)(Columbian Chemical Company, Atlanta, GA)および25mlの冰酢酸を用いて作製した。

【0200】

CDX-975の「代表的な」特性

【0201】

【表3B】

特性	値
平均粒径 (nm) ASTM D3849	21
NSA表面積 (m ² /g) ASTM D4820	242
STSA表面積 (m ² /g) ASTM D5816	130
DBPA油吸収 (cc/100g) ビーズ ASTM D2414	169
DBPA油吸収 (cc/100g) 粉末 ASTM D2414	—
%揮発	1.0
漆黒度	112
色合いの強度 (tint strength) ASTM D3265	87

10

20gのアニリン (Aldrich、純度98%) をこのスラリーに対して連続的に攪拌しながら加えた。 20

【0202】

250mlの脱イオン水中の過硫酸アンモニウム45gを含む溶液を、このカーボンブラックスラリーに加え、そして室温で2時間攪拌を継続した。

【0203】

30mlの濃H₂SO₄および60mlの無水酢酸を含む溶液をこのスラリーに添加し、そして室温で1時間攪拌した。

【0204】

カーボンブラックスラリーを濾過し、DI水で洗浄し、110で4時間乾燥させ、そして粉末化した。得られたカーボン粉末は、図2に実証されるように、スキームIに示されるようなスルホン化ポリアニリンでグラフト化されたカーボンブラックを含む。 30

【0205】

(実施例2:スルホン化ポリピロールでグラフト化されたカーボンブラックの調製)
この実施例は、ピロールおよび塩化鉄、その後の直接スルホン化を用いることによる、ポリピロールのカーボンブラック表面へのグラフト化を記載する。

【0206】

スラリーを、750mlの脱イオン(DI)水中で、100g CDX-975カーボンブラック(NSA表面積240m²/gおよび油吸収性170ml/100g)(Columbian Chemical Company, Atlanta, GA)および25mlの冰酢酸を用いて作製した。 40

【0207】

20gのピロール (Aldrich) を、このスラリーに対して連続的な攪拌を伴って加えた。

【0208】

100mlの3M FeCl₃溶液を、このカーボンブラックスラリーに加え、そして攪拌を、1時間室温で継続した。

【0209】

30mlの濃H₂SO₄および60mlの無水酢酸を含む溶液をこのスラリーに添加し、そして室温で1時間攪拌した。

【0210】

50

カーボンブラックスラリーを濾過し、D I 水で洗浄し、110 °Cで4時間乾燥させ、そして粉末化した。得られたカーボン粉末は、スキームIに示されるようなスルホン化ポリピロールでグラフト化されたカーボンブラックを含む。

【0211】

(実施例3:スルホン化ポリピロールでグラフト化されたカーボンブラックの調製)

この実施例は、ピロールおよび過酸化水素、その後の直接スルホン化を用いることによる、ポリピロールのカーボンブラック表面へのグラフト化を記載する。

【0212】

スラリーを、750mlの脱イオン(D I)水中で、100g CDX-975カーボンブラック(NSA表面積240m²/gおよび油吸収性170ml/100g)(Columbian Chemical Company, Atlanta, Georgia)および25mlの冰酢酸を用いて作製した。

【0213】

20gのピロール(Aldrich)を、このスラリーに対して連続的な攪拌を伴って加えた。

【0214】

100mlの10%H₂O₂溶液をカーボンブラックスラリーに加え、そして攪拌を、1時間室温で継続した。

【0215】

30mlの濃H₂SO₄および60mlの無水酢酸を含む溶液をこのスラリーに添加し、そして室温で1時間攪拌した。

【0216】

カーボンブラックスラリーを濾過し、D I水で洗浄し、110 °Cで4時間乾燥させ、そして粉末化した。得られたカーボン粉末は、図3に実証されるように、スキームIに示されるようなスルホン化ポリピロールでグラフト化されたカーボンブラックを含む。

【0217】

(実施例4:スルホン化ポリアニリンでグラフト化されたカーボンブラックの調製)

この実施例は、2-スルホン酸および過硫酸アンモニウムを用いることによる、スルホン化ポリアニリンのカーボンブラック表面へのグラフト化を記載する。

【0218】

スラリーを、750mlの脱イオン(D I)水中で、100g CDX-975カーボンブラック(NSA表面積240m²/gおよび油吸収性170ml/100g)(Columbian Chemical Company, Atlanta, GA)および25mlの冰酢酸を用いて作製した。

【0219】

100mlのD I水に溶解した30gのアニリン2-スルホン酸(Aldrich)を、このスラリーに対して連続的な攪拌を伴って加えた。

【0220】

250mlの脱イオン水中に45gの過硫酸アンモニウムを含む溶液を、このカーボンブラックスラリーに添加し、そして室温で2時間の間継続して攪拌した。

【0221】

このカーボンブラックスラリーを濾過し、D I水で洗浄し、110 °Cで4時間乾燥し、そして粉末化した。得られたカーボンブラック粉末は、スキームIIに示されるようなスルホン化ポリアニリンでグラフト化されたカーボンブラックを含む。

【0222】

(実施例5:スルホン化ポリピロールでグラフト化されたカーボンブラックの調製)

この実施例は、ピロール3-スルホン酸および過酸化水素溶液を用いることによる、スルホン化ポリピロールのカーボンブラック表面へのグラフト化を記載する。

【0223】

スラリーを、750mlの脱イオン(D I)水中で、100g CDX-975カーボンブラックを用いて作製した。

10

20

30

40

50

ンブラック (NSA 表面積 240 m² / g および油吸収性 170 ml / 100 g) (Columbian Chemical Company, Atlanta, Georgia) および 25 ml の冰酢酸を用いて作製した。

【0224】

30 g のピロール 3 - スルホン酸 (Aldrich) を 100 ml の DI 水中に溶解し、そして連続的に攪拌してこのスラリーに添加した。

【0225】

100 ml の 10% H₂O₂ をこのカーボンブラックスラリーに添加し、そして攪拌を室温で 1 時間継続した。

【0226】

このカーボンブラックスラリーを濾過し、DI 水で洗浄し、110 で 4 時間乾燥し、そして粉末化した。得られたカーボンブラック粉末は、スキーム I I に示されるようなスルホン化ポリピロールでグラフト化されたカーボンブラックを含む。

【0227】

(実施例 6 : スルホン化ポリアニリンでグラフト化されたカーボンブラックの調製)

この実施例は、アニリンおよび過硫酸アンモニウム、その後の直接スルホン化を用いることによる、カーボンブラック表面へのポリアニリンのグラフト化を記載する。

【0228】

スラリーを、750 ml の脱イオン (DI) 水中で、100 g CDX-975 カーボンブラック (NSA 表面積 240 m² / g および油吸収性 170 ml / 100 g) (Columbian Chemical Company, Atlanta, GA) および 25 ml の冰酢酸を用いて作製した。

【0229】

20 g のアニリン (Aldrich、98% 純度) を、このスラリーに連続的に攪拌して添加した。

【0230】

250 ml の脱イオン水中に 45 g の過硫酸アンモニウムを含む溶液をカーボンブラックスラリーに加え、そして攪拌を、2 時間室温で継続した。

【0231】

得られるカーボンを濾過し、そして乾燥した。

【0232】

30 ml の濃硫酸 H₂SO₄ および 60 ml の無水酢酸を含む溶液を粉末に添加し、そして室温で 1 時間攪拌した。

【0233】

得られるカーボン粉末は、スキーム I に示されるようにグラフト化されたスルホン化ポリアニリンカーボンブラックを含む。

【0234】

(実施例 7 : スルホン化ポリピロールでグラフト化されたカーボンブラックの調製)

この実施例は、ピロールおよび塩化鉄溶液、その後の直接スルホン化を用いることによるカーボンブラック表面へのポリピロールのグラフト化を記載する。

【0235】

スラリーを、750 ml の脱イオン (DI) 水中で、100 g CDX-975 カーボンブラック (NSA 表面積 240 m² / g および油吸収性 170 ml / 100 g) (Columbian Chemical Company, Atlanta, GA) および 25 ml の冰酢酸を用いて作製した。

【0236】

20 g のピロール (Aldrich) を、このスラリーに対して連続的な攪拌を伴って加えた。100 ml の 3 M FeCl₃ 溶液をカーボンブラックスラリーに加え、そして攪拌を、1 時間室温で継続した。

【0237】

10

30

40

50

得られるカーボンを濾過し、そして乾燥した。

【0238】

30mlの濃H₂SO₄および60mlの無水酢酸を含む溶液をこの粉末に添加し、そして室温で1時間攪拌した。

【0239】

得られるカーボン粉末は、スキームIに示されるようにスルホン化ポリピロールでグラフト化されたカーボンブラックを含む。

【0240】

(実施例8:スルホン化ポリピロールでグラフト化されたカーボンブラックの調製)

この実施例は、ピロールおよび水素、その後の直接スルホン化を用いることによる、カーボンブラック表面へのポリピロールのグラフト化を記載する。

【0241】

スラリーを、750mlの脱イオン(DI)水中で、100g CDX-975カーボンブラック(NSA表面積240m²/gおよび油吸収性170ml/100g)(Columbian Chemical Company, Atlanta, Georgia)および25mlの冰酢酸を用いて作製した。

【0242】

20gのピロール(Aldrich)を、このスラリーに連続的に攪拌して添加した。

【0243】

100mlの10%H₂O₂溶液をカーボンブラックスラリーに加え、そして攪拌を、1時間室温で継続した。

【0244】

得られるカーボンを濾過し、そして乾燥した。

【0245】

30mlの濃硫酸H₂SO₄および60mlの無水酢酸を含む溶液を粉末に添加し、そして室温で1時間攪拌した。

【0246】

得られるカーボン粉末は、スキームIに示されるようにスルホン化ポリピロールでグラフト化されたカーボンブラックを含む。

【0247】

(実施例6:スルホン化ポリアニリンでグラフト化されたカーボンブラックの白金化)

この実施例は、塩化白金酸およびホルムアルデヒドを用いるグラフト化されたスルホン化ポリアニリンカーボンブラックの白金化を説明する。

【0248】

4gのスルホン化ポリアニリンでグラフト化されたカーボンブラック(実施例1において作製された)を、300ml DI水に分散した。

【0249】

200mlの塩化白金酸1%溶液を、1時間にわたって、連続した攪拌をしながら滴下して加えた。スラリーのpHを、1Mの重炭酸ナトリウム溶液を用いて8.5に調整した。

【0250】

200mlのホルムアルデヒド3%溶液を、1時間にわたって加え、そして温度を1時間にわたり70に維持した。

【0251】

スラリーを室温に冷却し、そしてDI水で洗浄することによって濾過した。カーボンケイキを、110で4時間にわたり乾燥させ、そして粉末化した。得られた支持触媒は、図4に実証されるように炭素表面上にスルホン化ポリアニリンでグラフト化されたを有する約20%の白金を含んだ。

【0252】

(実施例7:スルホン化ポリアニリンでグラフト化されたカーボンブラックの白金化)

10

30

40

50

この実施例は、塩基の非存在下で塩化白金酸およびホルムアルデヒドを用いるスルホン化ポリアニリンでグラフト化されたカーボンブラックの白金化を説明する。

【0253】

4 g のスルホン化ポリアニリンでグラフト化されたカーボンブラック（実施例 1 において作製された）を、300 ml D I 水に分散した。

【0254】

200 ml の塩化白金酸 1 % 溶液を、1 時間にわたって、連続した攪拌をしながら滴下して加えた。

【0255】

200 ml のホルムアルデヒド 3 % 溶液を、1 時間にわたって加え、そして温度を 1 時間にわたり 70 に維持した。 10

【0256】

スラリーを室温に冷却し、そして D I 水で洗浄することによって濾過した。カーボンケー¹⁰キを、110 で 4 時間にわたり乾燥させ、そして粉末化した。得られた支持触媒は、炭素表面上にグラフト化されたスルホン化ポリアニリンを有する約 20 % の白金を含んだ。

【0257】

（実施例 8：スルホン化ポリピロールでグラフト化されたカーボンブラックの白金化）
この実施例は、塩化白金酸およびホルムアルデヒドを用いるスルホン化ポリアニリンで²⁰
グラフト化されたカーボンブラックの白金化を説明する。

【0258】

4 g のスルホン化ポリピロールでグラフト化されたカーボンブラック（実施例 3 で作製された）を、300 ml D I 水に分散した。

【0259】

200 ml の塩化白金酸 1 % 溶液を、1 時間にわたって、連続した攪拌をしながら滴下して加えた。スラリーの pH を、1 M の重炭酸ナトリウム溶液を用いて 8.5 に調整した。

【0260】

200 ml のホルムアルデヒド 3 % 溶液を、1 時間にわたって加え、そして温度を 1 時間にわたり 70 に維持した。 30

【0261】

スラリーを室温に冷却し、そして D I 水で洗浄することによって濾過した。カーボンケー³⁰キを、110 で 4 時間にわたり乾燥させ、そして粉末化した。得られた支持触媒は、図 5 に実証されるように炭素表面上にグラフト化されたスルホン化ポリピロールを有する約 20 % の白金を含んだ。

【0262】

（実施例 9：グラフト化されたスルホン化ポリピロールカーボンブラックの白金化）
この実施例は、塩基の非存在下で塩化白金酸およびホルムアルデヒドを用いるスルホン化ポリピロールでグラフト化されたカーボンブラックの白金化を説明する。

【0263】

4 g のポリピロールでグラフト化されたカーボンブラック（実施例 3 において作製された）を、300 ml D I 水に分散した。 40

【0264】

200 ml の塩化白金酸 1 % 溶液を、1 時間にわたって、連続した攪拌をしながら滴下して加えた。

【0265】

200 ml のホルムアルデヒド 3 % 溶液を、1 時間にわたって加え、そして温度を 1 時間にわたり 70 に維持した。

【0266】

スラリーを室温に冷却し、そして D I 水で洗浄することによって濾過した。カーボンケ⁵⁰

ーキを、110°で4時間にわたり乾燥させ、そして粉末化した。得られた支持触媒は、炭素表面上にグラフト化されたスルホン化ポリピロールを有する約20%の白金を含んだ。

【0267】

(実施例10: 伝導性の比較測定)

電子伝導性を、4つのプローブ抵抗メーター (Loresta AP Resistivity, MCP400, Mitsubishi Petrochemical Company, Tokyo, Japan) を用いてカーボンブラック材料の圧縮ペレット上で測定した。ASTM D257を用いた。

【0268】

カーボンブラック材料のペレットは、非スルホン化導電性ポリマー-グラフト化カーボンブラック、上記実施例1および実施例3からのスルホン化導電性ポリマー-グラフト化カーボンブラック、およびNafion (登録商標) であるCDX-975カーボンブラック単独を含んだ。

【0269】

プロトン伝導度測定は、Saab (Saab、J. Electrochem. Soc. 150, A214 (2003) およびSaab (J. Electrochem. Soc. 149, A1514 (2002)) により開発された技法に基いて得た。各材料の薄膜を、ポリカーボネート基板上に被覆した。Nafion (登録商標) の薄膜 (1100当量) を、次いで、材料のエッジに接触して材料に隣接する基板に固定した。電気的接触を銀塗料を用いて作製した。インピーダンス測定は、Solartron 1287 Electrochemical Interfaceに接続されたSolartron 1255B Frequency Response Analyzerを用いて得た。CDX-975サンプルを、伝導値を得るためにNafion (登録商標) と混合した。なぜなら、カーボン種単独では、この測定技法に対して十分なプロトン伝導性を提供しないからである。

【0270】

以下の表(表1)は、上記に列挙した材料の比較した電子伝導性およびプロトン伝導性を示す。

【0271】

【表1】

表1. 電子伝導性およびプロトン伝導性

サンプル	説明	電子伝導性 (S/cm)	プロトン伝導性 (S/cm)
1	CDX-975-P ANI-SO ₃ H (実施例1)	10.6	8.9 × 10 ⁻²
2	CDX-975-P PY-SO ₃ H (実施例3)	10.7	6.0 × 10 ⁻²
3	CDX-975-P ANI	3.7	NA
4	CDX-975-P PY	4.5	NA
5	CDX-975-N nafion (登録商標) *	0.4	2.5 × 10 ⁻³

* 重量による2.5:1のCDX-975:Nafion (登録商標) : Nafion (登録商標) は、測定可能なプロトン伝導性を提供し、そして試験標品(バインダー)の調

製を可能にするために添加された。

N A = それ自身により固有の伝導性はない。

P A N I = ポリアニリン

P P Y = ポリピロール

(実施例 11 : 金属分散比較測定)

20 % の Pt 負荷された HiSPECTM 触媒、上記実施例 6 の触媒(図 6)、および上記実施例 8 の触媒(図 7)のサンプルを、X 線回折分析にかけて、それらの各々における金属(Pt)の分散を決定した。

【0272】

以下の表(表 2)は、HiSPECTM 支持触媒に対し本発明の支持触媒におけるカーボンブラック(バルク、平均値)における Pt の分散を比較する。

【0273】

【表 2】

表 2. カーボンブラック支持触媒における Pt 分散の X 線回折分析

サンプル	説明	Pt 触媒サイズ、平均 (nm) (Pt 111 ピーク、単一の最大ピーク)
1	20 % Pt / XC 72 (HiSPEC TM 、Johnson Matthey)	3.0 (3-5 が代表的)
2	20 % Pt / スルホン化ポリアニリンでグラフト化された CDX-975 (実施例 6)	2.5
3	20 % Pt / スルホン化ポリピロールでグラフト化された CDX-975 (実施例 8)	1.4

本願を通じて、種々の刊行物が参照される。これらの刊行物の開示は、その全体が、本明細書において、本発明に属する分野の技術常識をよりよく記載するための、本願に参考として援用される。

【0274】

当業者には、種々の改変および変更が、本発明において、本発明の範囲または趣旨を逸脱することなく、なされ得ることは明らかである。本発明の他の実施形態は、本明細書において開示される本発明の明細書および実施を考慮して、当業者に明らかである。明細書および実施例は、例示のみであると考慮され、本発明の範囲および趣旨は以下の特許請求の範囲によって示されることが意図される。

【図面の簡単な説明】

【0275】

本明細書に援用され、そして一部を構成する添付の図面は、本発明のいくつかの実施形態を例示し、そして説明とともに、本発明の原理を説明する役割を果たす。

【図 1 A】図 1 は、「代表的な」PEMFC を示す。図 1 A は、PEMFC の例示図を示す。図 1 B は、電極および PEMFC 膜の拡大図を示す。

【図 1 B】図 1 は、「代表的な」PEMFC を示す。図 1 A は、PEMFC の例示図を示す。図 1 B は、電極および PEMFC 膜の拡大図を示す。

【図 2】図 2 は、実施例 1 のスルホン化ポリアニリングラフトカーボンブラック X 線光電子調査スペクトル (XPS) である。この図は、スルホン化ポリアニリンが、実際に、カーボンブラック表面にグラフトされたことを支持する N 1s のピークの存在を示す。

【図 3】図 3 は、実施例 3 のスルホン化ポリピロールグラフトカーボンブラックの X 線光電子調査スペクトル (XPS) である。この図は、スルホン化ポリピロールが、実際に、カーボンブラック表面にグラフトされたことを支持する N 1s のピークおよび S 2p ピークの存在を示す。

10

20

30

40

50

【図4】図4は、実施例4の20%Pt/スルホン化ポリアニリングラフトカーボンブラックのX線光電子調査スペクトル(XPS)である。この図は、ポリアニリングラフトされたカーボンブラックが、白金化されたことを支持するPt4fのピークの存在を示す。

【図5】図5は、実施例8の20%Pt/スルホン化ポリピロールグラフトカーボンブラックのX線光電子調査スペクトル(XPS)である。この図は、スルホン化ポリピロールグラフトされたカーボンブラックが、白金化されたことを支持するPt4fのピークの存在を示す。

【図6】図6は、本発明の触媒(20%Pt/スルホン化ポリアニリングラフト化CDX-975)の顕微鏡写真(TEM)である。このTEMは、ポリアニリングラフト化CDX-975におけるより良好なPt分散を示す。

10

【図7】図7は、20%Pt/スルホン化ポリアニリングラフト化CDX-975の顕微鏡写真である。

【図8】図8は、市販のJohnson Matthey製品と、本発明の白金化したスルホン化ポリアニリングラフトカーボンブラックとを比較するMEA極性曲線のグラフであり、膜電極アセンブリにおけるこの2つの材料の性能を実証する。材料を横切る電位を変動させ、そして電流を測定した。電極は、Los Alamos Laboratoryにより開発された「decal transfer」法を介して調製した。各々のサンプルについて、アノードおよびカソードの両方を、ほぼ0.3mg/cm²のPt負荷に対して比較した。分析条件は、電池温度=80、アノード湿潤ボトル温度=105、およびカソード湿潤ボトル温度=90、反応ガス=アノード水素=60ml/分+14ml/分/A、カソード酸素=60ml/分+8ml/分/A、バック圧力(30psi)を分析の間維持した。示した電位は、iRドロップについて補正しなかった。

20

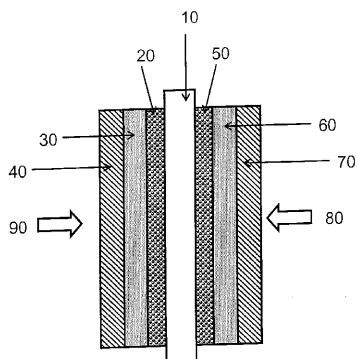


Figure 1A

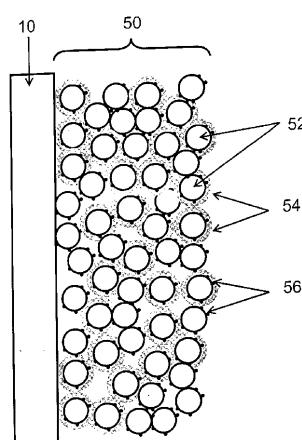
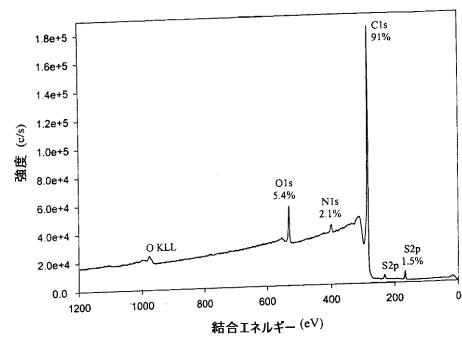


Figure 1B

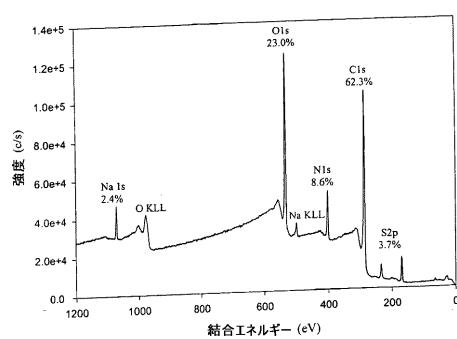
【図2】

FIGURE 2



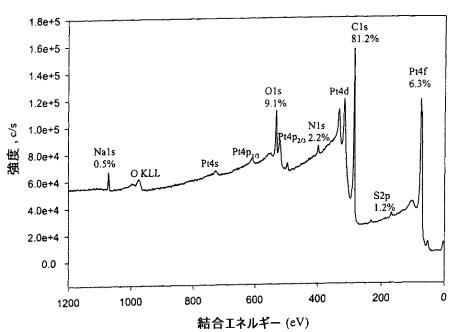
【図3】

FIGURE 3



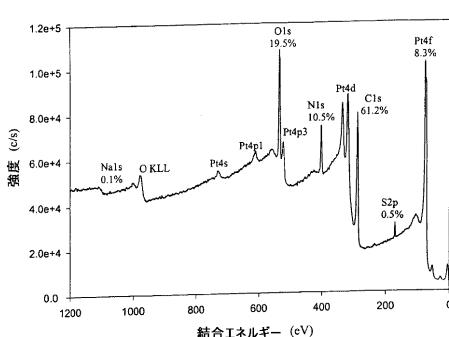
【図4】

FIGURE 4



【図5】

FIGURE 5



【図6】

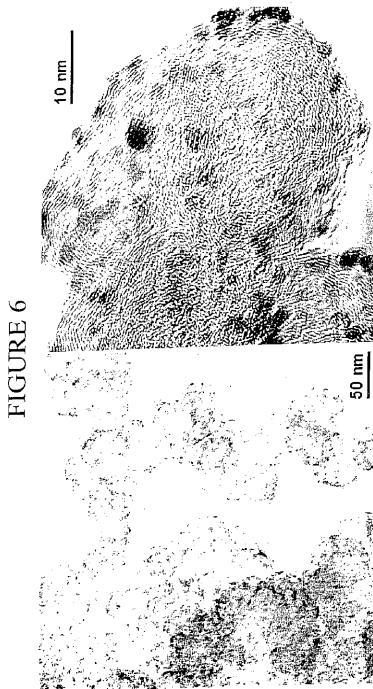


FIGURE 6

【図7】

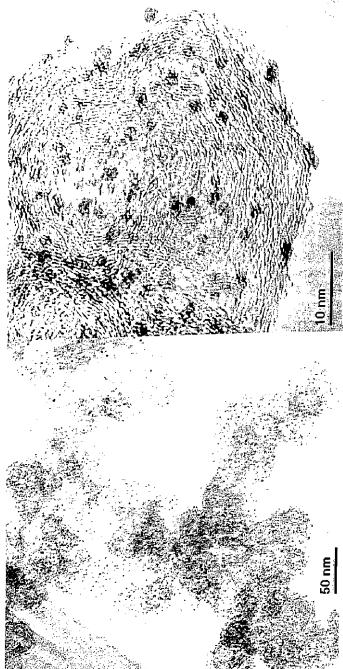
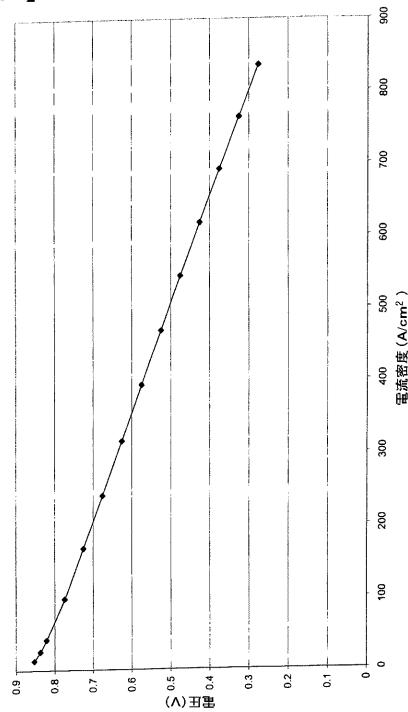


FIGURE 7

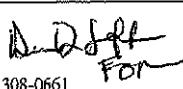
【図8】

FIGURE 8



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/16320																					
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : H01B 1/00, 1/04, 1/02; H01M 8/10 US CL : 429/33; 252/500, 503, 514 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) U.S. : 429/33; 252/500, 503, 514																							
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) Please See Continuation Sheet																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category *</th> <th style="width: 80%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 10%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 5,498,372 A (HEDGES) 12 March 1996 (12.03.1996), abstract and column 7, line 64 through column 16, line 30.</td> <td>1-18, 25-30, 34-35, 37, 47</td> </tr> <tr> <td>---</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Y,P</td> <td>US 6,478,987 B1 (AKITA et al.) 12 November 2002 (12.11.2002), column 10, line 15 through column 13, line 4</td> <td>19-24, 31, 33, 41-45</td> </tr> <tr> <td>Y,P</td> <td>column 10, line 15 through column 13, line 4.</td> <td>19-24, 31-33, 41-48</td> </tr> <tr> <td>X,P</td> <td></td> <td>48-56</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Wei, X. and Epstein, A.I. Synthesis of highly sulfonated polyaniline Synthetic Metals 74 (1995), pages 123-125.</td> <td>36, 38-40</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5,498,372 A (HEDGES) 12 March 1996 (12.03.1996), abstract and column 7, line 64 through column 16, line 30.	1-18, 25-30, 34-35, 37, 47	---			Y,P	US 6,478,987 B1 (AKITA et al.) 12 November 2002 (12.11.2002), column 10, line 15 through column 13, line 4	19-24, 31, 33, 41-45	Y,P	column 10, line 15 through column 13, line 4.	19-24, 31-33, 41-48	X,P		48-56	A	Wei, X. and Epstein, A.I. Synthesis of highly sulfonated polyaniline Synthetic Metals 74 (1995), pages 123-125.	36, 38-40
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	US 5,498,372 A (HEDGES) 12 March 1996 (12.03.1996), abstract and column 7, line 64 through column 16, line 30.	1-18, 25-30, 34-35, 37, 47																					

Y,P	US 6,478,987 B1 (AKITA et al.) 12 November 2002 (12.11.2002), column 10, line 15 through column 13, line 4	19-24, 31, 33, 41-45																					
Y,P	column 10, line 15 through column 13, line 4.	19-24, 31-33, 41-48																					
X,P		48-56																					
A	Wei, X. and Epstein, A.I. Synthesis of highly sulfonated polyaniline Synthetic Metals 74 (1995), pages 123-125.	36, 38-40																					
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 application or patent 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) "D" 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																							
Date of the actual completion of the international search 01 March 2004 (01.03.2004)		Date of mailing of the international search report 26 MAR 2004																					
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer Thomas Parsons  Telephone No. (703) 308-0661																					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US03/16320

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:

East, West

search terms: grafting polymerization, sulfonation, oxidation polymerization, fuel cells, carbonaceous particles, reducing agents, conducting polymers

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 01 B 13/00	H 01 B 13/00	Z
H 01 M 4/88	H 01 M 4/88	C
H 01 M 8/10	H 01 M 8/10	
// H 01 M 4/96	H 01 M 4/96	M

(81) 指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,HU,IE,IT,LU,MC,NL,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,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

F ターム(参考) 4J002 CE001 CH071 CM011 CN011 DA026 DA036 DA067 FB266 GQ00 GQ02
 5G301 CD01 CE01
 5H018 AA06 AS01 BB16 BB17 EE03 EE05 EE17
 5H026 AA06 BB10 CX05 EE02 EE05 EE18 HH05