(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2007-519213
(P2007-519213A)
(43)公表日　平成19年7月12日(2007.7.12)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 8/02	(2006.01)	H01M	8/02	P	5H026
H01M 8/10	(2006.01)	H01M	8/02	R	
		H01M	8/10		

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 21 頁）

(21)出願番号　特願2006-551576 (P2006-551576)
(86)(22)出願日　平成17年1月18日 (2005.1.18)
(85)翻訳文提出日　平成18年9月8日 (2006.9.8)
(86)国際出願番号　PCT/US2005/003132
(87)国際公開番号　WO2005/071779
(87)国際公開日　平成17年8月4日 (2005.8.4)
(31)優先権主張番号　60/537,534
(32)優先日　平成16年1月20日 (2004.1.20)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　レイフオード，キンバリー・ジー
アメリカ合衆国デラウエア州１９７０７ホツケシン・ストーンブリツジドライブ２８

最終頁に続く

(54)【発明の名称】安定なプロトン交換膜およびその中に使用するための触媒を調製する方法

(57)【要約】
本発明は、燃料電池環境における過酸化物遊離基の攻撃に対するイオン交換膜の抵抗性を増加させる方法であって、過酸化水素を分解させることができる触媒活性成分の使用を含んでなる方法、およびそれに使用される触媒活性成分を調製する方法に関する。したがって、過酸化水素との相互作用によるプロトン交換膜の劣化を軽減または防止するための方法を開発したのであり、この触媒活性成分は、ＰＥＭを劣化させる基ではなくH_2OおよびO_2に過酸化水素を分解させることによって、過酸化水素との化学反応からＰＥＭを保護するための過酸化水素捕捉剤として機能する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
燃料電池パーフルオロスルホン酸イオン交換膜中の過酸化物遊離基抵抗性を増加させる方法であって、
ａ）触媒活性成分を内部に有し約１２７μｍ以下の厚さを有するパーフルオロスルホン酸イオン交換膜を形成するステップと、
ｂ）前記膜を膜電極組立体内に組み込み、前記組立体を燃料電池内に組み込むステップと、
ｃ）少なくとも１つの過酸化水素分子を発生させながら燃料電池を動作させるステップと、
ｄ）少なくとも１つの過酸化水素分子を前記触媒活性成分と接触させるステップと、
ｅ）過酸化水素分子を分解させて水および酸素を生成させるステップとを含んでなる方法。
【請求項２】
燃料電池が、前記膜の少なくとも一方の側の上に配置されるガス拡散バッキングをさらに含んでなり、前記ガス拡散バッキングが、ガス拡散バッキングの表面上に少なくとも１種類の触媒活性成分を有する請求項１に記載の方法。
【請求項３】
膜が約５１μｍ以下の厚さを有する請求項１に記載の方法。
【請求項４】
少なくとも１種類の触媒活性成分が、膜および触媒活性成分の全重量の約０．０１重量％～約２５重量％を含んでなる請求項１に記載の方法。
【請求項５】
少なくとも１種類の触媒活性成分が、膜および触媒活性成分の全重量の約０．０１重量％～約１０重量％を含んでなる請求項４に記載の方法。
【請求項６】
少なくとも１種類の触媒活性成分が、膜および触媒活性成分の全重量の約０．０１重量％～約５重量％を含んでなる請求項５に記載の方法。
【請求項７】
少なくとも１種類の触媒活性成分が、膜および触媒活性成分の全重量の約０．０１重量％～約２重量％を含んでなる請求項６に記載の方法。
【請求項８】
触媒活性成分が、少なくとも１種類の金属、金属塩、またはそれらの組み合わせを含んでなり、触媒活性成分が、還元剤を使用して部分的または完全に還元されている請求項１に記載の方法。
【請求項９】
金属がＡｇ、Ｐｄ、またはＲｕの少なくとも１種類である請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
金属塩がＡｇ、Ｒｕ、またはＰｄの少なくとも１種類の塩を含んでなる請求項８に記載の方法。
【請求項１１】
還元剤が、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、ホウ水素化物、水素ガス、または次亜リン酸である請求項８に記載の方法。
【請求項１２】
触媒活性成分が少なくとも１種類の金属酸化物を含んでなる請求項１に記載の方法。
【請求項１３】
金属酸化物が、酸化チタン、Ｔｉ－Ｏ含有錯体、酸化ジルコニウム、Ｚｒ－Ｏ含有錯体、酸化ニオブ、Ｎｂ－Ｏ含有錯体、酸化ルテニウム、またはＲｕ－Ｏ含有錯体の少なくとも１種類を含んでなる請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】

パーフルオロスルホン酸イオン交換膜が、フルオロポリマー補強パーフルオロスルホン酸膜、または多孔質支持基材で補強されたパーフルオロスルホン酸膜である請求項１に記載の方法。

【請求項１５】

多孔質支持基材が、発泡ＰＴＦＥ、超高分子量炭化水素、または多孔質セラミック構造である請求項１４に記載の方法。

【請求項１６】

パーフルオロスルホン酸ポリマーの分散体と、触媒活性成分またはその前駆物質との混合物を形成し、前記混合物から膜を流延することによって、パーフルオロスルホン酸イオン交換膜が形成される請求項１に記載の方法。

【請求項１７】

パーフルオロスルホン酸ポリマーと触媒活性成分またはその前駆物質との混合物を形成し、前記混合物から膜を押出成形することによって、パーフルオロスルホン酸イオン交換膜が形成される請求項１に記載の方法。

【請求項１８】

パーフルオロスルホン酸ポリマーから膜を流延または押出成形し、膜に反応性アルコキシドを吸収させ、反応性アルコキシドを加水分解することによって膜内に触媒活性酸化物を形成することによって、パーフルオロスルホン酸イオン交換膜が形成される請求項１に記載の方法。

【請求項１９】

少なくとも１種類のアルコキシドをパーフルオロスルホン酸イオン交換膜中に組み込む方法であって、

（ｉ）イオン交換膜から水を抽出することによってパーフルオロスルホン酸イオン交換膜を調製するステップと、

（ｉｉ）場合によりイオン交換膜を乾燥させるステップと、

（ｉｉｉ）イオン交換膜に少なくとも１種類のアルコキシドを吸収させるステップと、

（ｉｖ）空気中で加水分解させるステップとを含んでなる方法。

【請求項２０】

少なくとも１種類のアルコキシドがチタンエトキシドである場合に、エタノールを使用したソックスレーによって最初に直接水を抽出する請求項１９に記載の方法。

【請求項２１】

燃料電池パーフルオロスルホン酸イオン交換膜の過酸化物遊離基抵抗性を増加させる方法であって、

ａ）１２７μｍ以下の厚さを有するパーフルオロスルホン酸イオン交換膜を形成するステップと、

ｂ）イオン交換膜の少なくとも一方の側の上にガス拡散バッキングを配置するステップであって、前記ガス拡散バッキングが、触媒活性成分が取り付けられた表面を有する、ステップと、

ｃ）前記膜およびガス拡散バッキングを膜電極組立体内に組み込むステップと、

ｄ）前記組立体を燃料電池内に組み込むステップと；

ｅ）触媒活性成分が膜内に浸出するように燃料電池を動作させるステップと、

ｆ）燃料電池内で少なくとも１つの過酸化水素分子を発生させるステップと、

ｇ）少なくとも１つの過酸化水素分子を前記触媒活性成分と接触させるステップと、

ｈ）過酸化水素分子を分解させて水および酸素を生成させるステップとを含んでなる方法。

【請求項２２】

触媒活性成分が、少なくとも１種類の金属、金属塩、またはそれらの組み合わせを含んでなり、触媒活性成分が、還元剤を使用して部分的または完全に還元されている請求項２１に記載の方法。

【請求項２３】

金属がＡｇ、Ｐｄ、またはＲｕの少なくとも１種類である請求項２２に記載の方法。
【請求項２４】
金属塩がＡｇ、Ｒｕ、またはＰｄの少なくとも１種類の塩を含んでなる請求項２２に記載の方法。
【請求項２５】
還元剤が、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、ホウ水素化物、水素ガス、または次亜リン酸である請求項２２に記載の方法。
【請求項２６】
触媒活性成分が少なくとも１種類の金属酸化物を含んでなる請求項２１に記載の方法。
【請求項２７】
金属酸化物が、酸化チタン、Ｔｉ－Ｏ含有錯体、酸化ジルコニウム、Ｚｒ－Ｏ含有錯体、酸化ニオブ、Ｎｂ－Ｏ含有錯体、酸化ルテニウム、またはＲｕ－Ｏ含有錯体の少なくとも１種類を含んでなる請求項２６に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、過酸化水素を分解させることができる触媒活性成分の使用を含んでなり、それによってより安定なプロトン交換膜を提供する、燃料電池環境中での過酸化物遊離基の攻撃に対するイオン交換膜の抵抗性を増加させる方法、およびその中に使用するための触媒活性成分の調製方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
一般に電気化学セルは、電解質によって分離されたアノード電極およびカソード電極を含み、プロトン交換膜（以降「ＰＥＭ」）が電解質として使用される。アノード電極およびカソード電極を形成するためには一般に金属触媒および電解質混合物が使用される。電気化学セルのよく知られる使用法は、燃料電池（燃料および酸化剤を電気エネルギーに変換するセル）のスタックとしての使用である。このようなセルにおいては、反応物質または水素などの還元性流体がアノードに供給され、酸素または空気などの酸化剤がカソードに供給される。この水素は、アノード表面で電気化学的に反応して、水素イオンおよび電子を生成する。この電子は外部の負荷回路に伝導し、続いてカソードに戻り、一方水素イオンは、電解質を通過してカソードまで移動し、そこで酸化剤および電子と反応して、水を生成し、熱エネルギーを放出する。個々の燃料電池は、伝導板／ガス拡散バッキング／アノード電極／膜／カソード電極／ガス拡散バッキング／伝導板のように複数の層として配列した多数の機能部品よりなる。
【０００３】
プロトン交換膜の長期安定性は、燃料電池などのいくつかの工業用途においては非常に重要である。たとえば、据え置き型燃料電池用途における寿命の目標は、動作時間４０，０００時間である。当技術分野において用途が見いだされている典型的な膜は、時間がたつと分解によって劣化し、続いてフルオロポリマーが溶解し、それによって膜の持続性および性能が損なわれる。理論によって拘束しようとするものではないが、膜のフルオロポリマーが、燃料電池の動作中に発生する過酸化水素（H_2O_2）基と反応することによってこの劣化が起こると考えられている。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
したがって、過酸化水素基との相互作用によるプロトン交換膜の劣化を軽減または防止し、それによってその性能水準を維持しながら、長期間の安定性および持続性を維持し、その結果燃料電池の費用を削減することができる方法の開発が望まれている。
【課題を解決するための手段】
【０００５】

本発明は、燃料電池パーフルオロスルホン酸イオン交換膜中の過酸化物遊離基抵抗性を増加させる（言い換えると、イオン交換膜の酸化安定性の増加、またはポリマー交換膜の劣化の軽減）ための方法であって、ａ）触媒活性成分を内部に有し約１２７μｍ以下の厚さを有するパーフルオロスルホン酸イオン交換膜を形成するステップと、ｂ）その膜を膜電極組立体内に組み込み、その組立体を燃料電池内に組み込むステップと、ｃ）少なくとも１つの過酸化水素分子を発生させながら燃料電池を動作させるステップと、ｄ）少なくとも１つの過酸化水素分子を触媒活性成分と接触させるステップと、ｅ）過酸化水素分子を分解させて水および酸素を生成させるステップとを含んでなる方法に関する。

【０００６】

ＰＥＭの処理に使用される触媒活性成分前駆物質は、金属（たとえばＡｇ、Ｐｄ、およびＲｕ、ならびにそれらの組み合わせ）、金属塩（たとえばＡｇ塩、Ｒｕ塩、またはＰｄ塩）、および酸素含有錯体（たとえば、Ｔｉ－Ｏ含有種、酸化ジルコニウム、Ｚｒ－Ｏ含有種、酸化ニオブ、Ｎｂ－Ｏ含有種、酸化ルテニウム、およびＲｕ－Ｏ含有種）の少なくとも１種類を含んでなる。

【０００７】

本発明は、少なくとも１種類のアルコキシドをパーフルオロスルホン酸イオン交換膜中に組み込む方法であって、（ｉ）イオン交換膜から水を抽出することによってイオン交換膜を調製するステップと、（ｉｉ）場合によりイオン交換膜を乾燥させるステップと、（ｉｉｉ）イオン交換膜に少なくとも１種類のアルコキシドを吸収させるステップと、（ｉｖ）空気中でゆっくり加水分解させるステップとを含んでなる方法にも関する。

【０００８】

本発明はさらに、金属化イオン交換膜、および金属化イオン交換膜を含んでなる電気化学デバイスにも関し、このイオン交換膜は本発明により安定化される。

【０００９】

本発明のその他の方法、特徴、および利点は、以下の詳細な説明を考察することによって当業者には明らかとなるであろう。このようなすべてのさらなる方法、特徴、および利点は、この説明内に含まれ、本発明の範囲内に含まれることを意図している。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１０】

他に明記しない限り、本明細書において数値範囲が記載される場合、その範囲が、その範囲の端点を含み、範囲内のすべての整数および分数を含むことを意図している。ある範囲が規定される場合、記載される具体的な値に本発明の範囲が限定されることを意図するものではない。さらに、本明細書において記載されるすべての範囲は、具体的に記載される特定の範囲のみを含むのではなく、記載の最小値および最大値を含むその中の値のあらゆる組み合わせを含むことを意図している。

【００１１】

燃料電池は、水素ガスなどの燃料と酸化剤との化学エネルギーを電気エネルギーに変換する電気化学デバイスである。典型的な燃料電池は、電解質によって分離されたアノード（負に帯電した電極）、カソード（正に帯電した電極）を含んでなり、これらが膜電極組立体（ＭＥＡ）のスタックまたは組立体として形成される。燃料電池は一般に、触媒がコーティングされた膜（ＣＣＭ）をガス拡散バッキング（ＧＤＢ）ともに含んでなり、これらが層を形成していない膜電極組立体（ＭＥＡ）を形成する。触媒がコーティングされた膜は、イオン交換ポリマー膜と、電気触媒コーティング組成物から形成される触媒層または電極とを含んでなる。

【００１２】

本発明は、プロトン交換膜（「ＰＥＭ」とも呼ばれる）を利用する燃料電池と併用することを意図している。例としては、水素燃料電池、改質水素燃料電池、直接メタノール燃料電池、またはその他の液体供給燃料電池（たとえばエタノール、プロパノール、ジメチルエーテルまたはジエチルエーテルの供給燃料を使用するもの）、ギ酸、酢酸などのカルボン酸系が挙げられる。

【００１３】
本明細書において使用される場合、「触媒活性」とは、過酸化水素を$2H_2O$およびO_2に分解することによって、ＰＥＭを過酸化水素との化学反応から保護する過酸化水素捕捉剤として機能する能力を有する成分を意味するものとする。
【００１４】
理論によって拘束しようと望むものではないが、前述したように、膜フルオロポリマーが、燃料電池の動作中に発生する過酸化水素基と反応することによってＰＥＭの劣化が起こると考えられる。
【００１５】
本発明によるアルコキシド触媒活性前駆成分およびそれらの混合物の合成方法は、過酸化水素の捕捉に必要となる的確な微細構造および酸化物またはオキシ水酸化物層を形成する役割を果たしていると考えられる。
【００１６】
本発明は、燃料電池パーフルオロスルホン酸イオン交換膜中の過酸化物遊離基抵抗性を増加させる（言い換えると、イオン交換膜の酸化安定性の増加、またはポリマー交換膜の劣化の軽減）ための方法であって、
ａ）触媒活性成分を内部に有し約１２７μｍ以下の厚さを有するパーフルオロスルホン酸イオン交換膜を形成するステップと、
ｂ）その膜を膜電極組立体内に組み込み、その組立体を燃料電池内に組み込むステップと、
ｃ）少なくとも１つの過酸化水素分子を発生させながら燃料電池を動作させるステップと、
ｄ）少なくとも１つの過酸化水素分子を触媒活性成分と接触させるステップと、
ｅ）過酸化水素分子を分解させて水および酸素を生成させるステップとを含んでなる方法を意図している。
【００１７】
本発明は、燃料電池中で使用するためのプロトン交換膜の長期安定性の向上に役立つ。当技術分野において用途が見いだされている典型的なパーフルオロスルホン酸イオン交換膜は、時間がたつと分解によって劣化し、続いてフルオロポリマーが溶解し、それによって膜の持続性および性能が損なわれる。しかし、本発明は、自動車用途において最長約８０００時間、および据え置き用途において最長約４０，０００時間の目標耐久性を目指す長期安定性を有する膜を提供する。
【００１８】
触媒活性成分
一般に、本発明の触媒活性成分は、イオン交換膜内部またはガス拡散バッキング（アノードまたはカソード）の表面に供給される。さらに、これらの触媒活性成分は、イオン交換膜表面または電気触媒などの他の位置にも提供することができる。場合によっては、これらの前駆物質は、適切に配置されると、ヒドラジン、次亜リン酸、ヒドロキシルアミン、ホウ水素化物、および場合により水素ガス（ガス拡散電極の場合）、ならびに当技術分野において公知の他の還元剤を使用して完全または部分的に化学的に還元されて、活性化触媒成分を生成する。他の場合では、膜内部、膜表面、ガス拡散バッキング、または電気触媒層内に供給されるアルコキシド前駆物質を、水（空気中に存在するか試薬として加えられるかのいずれか）によって加水分解させて、適切な酸素含有触媒活性成分を生成することができる。アルコキシドの加水分解中に硫酸またはリン酸などの酸を加えると、硫酸塩およびリン酸塩、ならびにオキシ硫酸塩、オキシリン酸塩、およびそれらの混合物、酸化物、オキシ水酸化物、および他の酸素含有種を有する上記混合物を生成することができる。
【００１９】
ＰＥＭの処理に使用される触媒活性成分前駆物質は、金属、金属塩、および酸素含有錯体の少なくとも１種類を含んでなる。金属の非限定的な例としては、Ａｇ、Ｐｄ、および

Ｒｕ、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。金属酸化物の非限定的な例としては、酸化チタンまたはＴｉ－Ｏ含有錯体（後述し実施例４において説明する特殊な方法で調製される）、たとえば、オキシ硫酸チタンおよびオキシリン酸チタンなど、酸化ジルコニウムまたはＺｒ－Ｏ含有錯体、たとえば、オキシ硫酸ジルコニウムおよび硫酸化ジルコニアなど、酸化ニオブまたはＮｂ－Ｏ含有錯体、たとえば、オキシ硫酸ニオブなど、ならびに酸化ルテニウムまたはＲｕ－Ｏ含有錯体、たとえば酸化ルテニウム水和物、ルテニウムオキシ水酸化物、またはオキシ硫酸ルテニウムなどの少なくとも１種類が挙げられる。本発明とともに使用される無機金属アルコキシドとしては、アルコキシド基中に１～２０個の炭素原子、好ましくは１～５個の炭素原子を有するあらゆるアルコキシドが挙げられ、たとえばエトキシド、ブトキシド、およびイソプロポキシドが挙げられる。金属塩の非限定的な例としては、Ａｇ、Ｐｄ、またはＲｕの少なくとも１種類の塩（すなわち、金属硝酸塩、金属塩化物、酢酸塩、アセチルアセトネート、亜硝酸塩）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。Ｐｄの場合、塩化アミン類などのカチオン塩を交換種に使用することができる。

【００２０】

典型的には、触媒活性成分前駆物質の成分は、ナノスケールレベルで存在する。たとえば、TiO_2は、透過型電子顕微鏡で測定した直径が約１～約１０ナノメートルのアナタース型粒子として存在する。

【００２１】

触媒活性成分は、イオン交換膜中に均一または不均一に分散させたり、ガス拡散バッキング上に配置したりすることができる。さらに触媒活性成分は、イオン交換膜の表面上または電気触媒組成物中に均一または不均一に分散させることもできる。

【００２２】

使用される触媒活性成分前駆物質の量は、その使用方法、膜内部またはガス拡散バッキング上のいずれに分散させるか、膜表面上にさらにコーティングされるか、膜に適用される触媒コーティング中に含まれるかのいずれであるかに依存する。

【００２３】

一般に、触媒活性成分前駆物質は、当技術分野において公知の方法により形成することができ、市販もされている。しかし、前述したように、本発明は、特殊な方法により実施する必要があるアルコキシドおよびそれらの混合物の調製もさらに考慮している。たとえば、（Ｔｉ、Ｚｒ、およびＮｂの）アルコキシド前駆物質を介した酸化物の形成、および（Ａｇ、Ｐｄ、またはＲｕの）陽イオン性無機塩の導入後に化学的還元を行う複数の方法の組み合わせを使用することができる。

【００２４】

典型的には、本発明の触媒活性成分は、膜および金属成分の全重量の約０．０１重量％～約２５重量％、好ましくは約０．０１重量％～約１０重量％、より好ましくは約０．０１重量％～約５重量％、および最も好ましくは約０．０１重量％～約２重量％を含んでなる。

【００２５】

少なくとも１種類のアルコキシドをパーフルオロスルホン酸イオン交換膜中に組み込む方法は、

（ｉ）イオン交換膜から水を抽出することによってイオン交換膜を調製するステップと（特に前駆物質のアルコキシドがチタンエトキシドである場合）、

（ｉｉ）場合によりイオン交換膜を乾燥させるステップと、

（ｉｉｉ）イオン交換膜に少なくとも１種類のアルコキシドを吸収させるステップと、

（ｉｖ）空気中で加水分解させるステップとを含んでなる。

【００２６】

好ましくは、膜からの水の除去は、最初にエタノールを使用してイオン交換膜から水を直接ソックスレー抽出することにより行われる。チタンエトキシド前駆物質の場合、この方法は、他の方法によってTiO_2を混入する場合（最初に膜を加熱または凍結乾燥した

後にチタンアルコキシドを導入する（比較例ＢおよびＣ参照））よりも優れている。

【００２７】

チタン（ＩＶ）ｎ－ブトキシドなどのよりゆっくりと加水分解するアルコキシドの場合、ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜またはその他のイオン交換膜を、場合により乾燥させ、アルコキシドを吸収させた後、空気中でゆっくりと加水分解させることができる（実施例５参照）。

【００２８】

少なくとも１種類の触媒活性成分の膜への含浸

触媒活性成分前駆物質は、たとえば（ｉ）陽イオン性イオン交換の後、化学的還元によって、ＰＥＭ中の酸部位を完全または部分的に再生する（実施例１、２、３、６、７、８、および９に記載される）、（ｉｉ）反応性アルコキシドを直接吸収させた後、加水分解によって触媒活性酸化物を形成する（実施例４および５に記載される）、または（ｉｉｉ）ＰＥＭを触媒活性成分前駆物質とともに流延または押出成形するなどの当技術分野で公知のいくつかの合成方法によってＰＥＭに直接加えることができる。ＰＥＭイオン交換膜に直接加えられる過酸化水素捕捉剤は、攻撃部位から十分離して優先的に配置され、それによって、ＰＥＭの「影響されやすい」部分を妨害する前に、過酸化水素を、場合により、迅速にH_2OおよびO_2を生成することができる短い寿命の基に分解する。

【００２９】

イオン交換膜に直接加えられる過酸化水素捕捉剤は、アイオノマー溶液の溶液流延中に加えることができる。触媒活性成分は、粒子状粉末（たとえば、TiO_2、Nb_2O_5、およびZrO_2のナノスケール粉末）として、たとえばナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜の流延に使用される過フッ素化スルホン酸ポリマー（ＰＦＳＡ）を含有する溶液に加えることができる。流延法に非水溶液が使用される場合、チタン、ニオブ、およびジルコニウムのアルコキシド種を加えて、フィルムを流延し乾燥させるときに空気とゆっくり反応させることができる。あるいは、触媒活性成分は、粒子状粉末（たとえば、TiO_2、Nb_2O_5、およびZrO_2のナノスケール粉末）として、プロトン交換膜の押出成形に使用される過フッ素化ポリマーに加えることができる。

【００３０】

本明細書に記載されるカチオン塩などの銀、パラジウム、およびルテニウムの無機塩を、これらのアイオノマーの極性溶液に加えることができる。流延してＰＥＭを形成した後、これらを完全または部分的に還元して、流延した膜内部に触媒活性成分を形成することができる。

【００３１】

典型的には、本発明の触媒活性成分は、膜および金属成分の全重量の約０．０１重量％～約２５重量％、好ましくは約０．０１重量％～約１０重量％、より好ましくは約０．０１重量％～約５重量％、最も好ましくは約０．０１重量％～約２重量％を含んでなる。

【００３２】

ＰＥＭ（好ましくは過フッ素化スルホン酸膜）に触媒活性成分を含浸させることによって得られる安定性は、Fe^{2+}触媒の存在下で膜に対するH_2O_2の作用によって、エクスシチューで測定することができる。金属化膜の安定性は、加速崩壊条件下で燃料電池内で測定することもできる。膜の分解は、エクスシチューのH_2O_2試験または燃料電池試験において過酸化水素基との反応中に放出されるフッ化水素量を測定することによって求めることができる。

【００３３】

触媒活性成分の表面コーティング

触媒活性成分前駆物質は、ＰＥＭ表面上へのコーティング、電気触媒の適用前の膜表面への適用、電気触媒層内部に含有、またはガス拡散バッキングへの適用を、このようなコーティングの適用に関する当技術分野において公知の方法を使用して行うことができ、たとえば、電気触媒層の膜への適用の場合には典型的なインク技術、スパッタリングおよび蒸着などの技術、ならびに当技術分野において公知のあらゆる他の従来方法を使用して行

うことができる。

【００３４】

触媒活性成分を含有する表面層は、一般に厚さが約５０μｍまでであり、好ましくは約０．０１～約５０μｍ、より好ましくは約１０～２０μｍ、最も好ましくは約１０～１５μｍである。

【００３５】

触媒活性成分がガス拡散バッキングに適用される場合、吹き付け、浸漬、またはコーティングなどの適切な適用方法を使用することができる。膜の電極表面と接触するＧＤＢ表面を予備加熱するために使用することができる「炭素インク」（カーボンブラックおよび電解質）中に触媒活性成分を混入することもできる。触媒活性成分は、ＧＤＢに疎水性を付与するためにＧＤＢに適用されることが多いＰＴＦＥ分散体に加えることもできる。これは、触媒活性成分が、通常の燃料電池動作中にＧＤＢコーティングから浸出し、膜の反応性ポリマー末端基上を攻撃する過酸化水素を減少させるために有効となるように膜に浸入することが目的である。

【００３６】

典型的には、膜表面上に見られる本発明の触媒活性成分は、膜および金属成分の全重量の約０．０１重量％～約２５重量％、好ましくは約０．０１重量％～約１０重量％、より好ましくは約０．０１重量％～約５重量％、最も好ましくは約０．０１重量％～約２重量％を含んでなる。

【００３７】

典型的には、前駆物質を送達するために液体媒体または担体が使用される。一般に、この液体媒体は、ガス拡散電極（ＧＤＥ）または触媒がコーティングされた膜（ＣＣＭ）を形成する方法、あるいは膜またはガス拡散バッキング（ＧＤＢ）の上に電気触媒をコーティングする方法にも適合している。使用される工程条件において迅速に乾燥できるように媒体が十分低い沸点を有すると好都合であるが、膜に移行させる前に媒体が乾燥するほど媒体が速くは乾燥しないことが条件となる。引火性成分が使用される場合は、そのような成分に関連する工程の危険性を最小限にするように媒体を選択することができる。媒体は、酸形態で強い酸性活性を有するイオン交換ポリマーの存在下で十分安定である必要もある。液体媒体は、典型的にはイオン交換ポリマーに適合性である極性成分を含み、好ましくは膜を濡らすことができる。個別の適用技術および製造条件に依存するが、液体媒体として水を排他的に使用することができる。

【００３８】

種々の極性有機液体またはそれらの混合物を、膜に直接適用されるコーティング用の好適な液体媒体として機能させることができる。コーティング工程を妨害しないのであれば水が媒体中に存在していてもよい。一部の極性有機液体は、十分多量に存在する場合には、膜を膨潤させる場合があるが、使用される液体の量は、好ましくは、工程中の膨潤による悪影響がわずかであるかまたは検知されなくなるのに十分な少量である。イオン交換膜を膨潤させることができる溶媒によって、電極の膜への接触がより良好になり適用がより確実になる場合があると考えられる。液体媒体として種々のアルコールの使用も好適となる。

【００３９】

典型的な液体媒体としては、好適なC_4～C_8アルキルアルコール、たとえばｎ－、ｉｓｏ－、ｓｅｃ－、およびｔｅｒｔ－ブチルアルコール；異性体の５－炭素アルコール、たとえば１、２－、および３－ペンタノール、２－メチル－１－ブタノール、３－メチル，１－ブタノールなど；異性体の６－炭素アルコール、たとえば１－、２－、および３－ヘキサノール、２－メチル－１－ペンタノール、３－メチル－１－ペンタノール、２－メチル－１－ペンタノール、３－メチル，１－ペンタノール、４－メチル－１－ペンタノールなど；異性体のC_7アルコール、および異性体のC_8アルコールが挙げられる。環状アルコールも好適である。好ましいアルコールはｎ－ブタノールおよびｎ－ヘキサノールであり、ｎ－ヘキサノールがより好ましい。

【００４０】
触媒活性成分前駆物質は、膜電極組立体中のアノードまたはカソードの電気触媒層に加えることによってＰＥＭ表面に適用することもできる。典型的には、膜表面上に見られる本発明の触媒活性成分は、膜および金属成分の全重量の約０．０１重量％～約２５重量％、好ましくは約０．０１重量％～約１０重量％、より好ましくは約０．０１重量％～約５重量％、最も好ましくは約０．０１重量％～約２重量％を含んでなる。
【００４１】
このような電気触媒層は、イオン交換膜に直接適用することもできるし、あるいはガス拡散バッキングに適用することによって、触媒がコーティングされた膜（ＣＣＭ）またはガス拡散電極（ＧＤＥ）をそれぞれ形成することもできる。
【００４２】
ＣＣＭの製造に関しては種々の技術が公知となっている。ガス拡散バッキングまたは膜の上に電気触媒を適用するための典型的な方法としては、吹き付け、塗装、パッチコーティング、およびスクリーン印刷、デカル印刷、パッド印刷、またはフレキソ印刷が挙げられる。
【００４３】
ガス拡散バッキングは、カーボンペーパー、カーボンクロス、または複合構造の形態の多孔質伝導性シート材料を含んでなり、これは、場合により親水性または疎水性の挙動を示すように処理することができ、粒子とＰＴＦＥなどのフルオロポリマーなどのバインダーとの層を含んでなるガス拡散層を一方または両方の表面上にコーティングすることができる。電気触媒コーティング組成物をガス拡散バッキング上にコーティングすることができる。本発明によるガス拡散バッキング、およびガス拡散バッキングの製造方法は、当業者に公知の従来のガス拡散バッキングおよび方法である。好適なガス拡散バッキングは市販されており、たとえば、ゾルテック（Ｚｏｌｔｅｋ）（登録商標）カーボンクロス（ミズーリ州セントルイスのゾルテック・カンパニーズ（Ｚｏｌｔｅｋ Ｃｏｍｐａｎｉｅｓ，Ｓｔ．Ｌｏｕｉｓ ＭＯ）より入手可能）；エラット（ＥＬＡＴ）（登録商標）（マサチューセッツ州ネーティックのイーテック・インコーポレイテッド（Ｅ－ＴＥＫ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄ，Ｎａｔｉｃｋ ＭＡ）より入手可能）；およびカーベル（Ｃａｒｂｅｌ）（登録商標）（デラウェア州ニューアークのＷ．Ｌ．ゴア・アンド・アソシエイツ（Ｗ．Ｌ．Ｇｏｒｅ ａｎｄ Ａｓｓｏｃｉａｔｅｓ，Ｎｅｗａｒｋ ＤＥ）の製造に使用するためのシート形態のプラスチック、すなわちガス拡散用途のプラスチック要素が挙げられる。
【００４４】
公知電気触媒コーティング技術を使用することができ、たとえば３０μｍの非常に厚い厚さから、たとえば１μｍ以下の非常に薄い厚さまでの範囲の実質的にあらゆる厚さの種々の適用層が得られる。適用層の厚さは、組成上の要因、および層の形成に使用される方法に依存する。組成上の要因としては、コーティングされる基材上の金属充填量、層の孔隙分率（多孔度）、使用したポリマー／アイオノマーの量、ポリマー／アイオノマーの密度、および支持体の密度が上げられる。層を形成するために使用される方法（たとえば、コーティングまたは乾燥条件に対するホットプレス法と塗装法）は、層の多孔度、従って厚さに影響を与えうる。
【００４５】
金属含浸膜の安定性の測定に関して前述したのと同様に、ＰＥＭ（好ましくは過フッ素化スルホン酸膜）の触媒活性成分による表面コーティングによって付与される安定性も、Fe^{2+}触媒の存在下で膜に対するH_2O_2の作用によって、エクスシチューで測定することができる。表面がコーティングされた膜の安定性は、加速崩壊条件下で燃料電池内で測定することもできる。膜の分解は、エクスシチューのH_2O_2試験または燃料電池試験において過酸化水素基との反応中に放出されるフッ化水素量を測定することによって求めることができる。
【００４６】

プロトン交換膜

本発明のプロトン交換膜は、パーフルオロスルホン酸イオン交換ポリマーで構成される。このようなポリマーは、高フッ素化イオン交換ポリマーであり、これはポリマー中に一価原子の総数の少なくとも９０％がフッ素原子であることを意味する。最も典型的には、イオン交換膜は、Ｅ．Ｉ．デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー（Ｅ．Ｉ．ｄｕＰｏｎｔ ｄｅ Ｎｅｍｏｕｒｓ ａｎｄ Ｃｏｍｐａｎｙ）により商標ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）で販売されるパーフルオロスルホン酸（ＰＦＳＡ）／テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）コポリマーでできている。燃料電池中に使用されるポリマーはスルホネートイオン交換基を有するのが典型的である。本明細書において使用される場合、用語「スルホネートイオン交換基」は、スルホン酸基、またはスルホン酸基の塩、典型的にはアルカリ金属またはアンモニウム塩のいずれかを意味する。燃料電池中などでプロトン交換にポリマーが使用される燃料電池用途では、スルホン酸が形成される。膜を含んでなるポリマーが、膜の形成されて使用されるときにスルホン酸形態でない場合は、ポリマーを酸形態に変換するために後処理酸交換ステップを使用することができる。前述したように、酸形態の好適な過フッ素化スルホン酸ポリマー膜は、商標ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）でＥ．Ｉ．デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー（Ｅ．Ｉ．ｄｕ Ｐｏｎｔ ｄｅ Ｎｅｍｏｕｒｓ ａｎｄ Ｃｏｍｐａｎｙ）より入手可能である。

【００４７】

補強過フッ素化イオン交換ポリマー膜も、本発明の膜の製造に使用することができる。補強膜は、多孔質発泡ＰＴＦＥ（ｅＰＴＦＥ）にイオン交換ポリマーを含浸させることによって製造することができる。ｅＰＴＦＥは、メリーランド州エルクトンのＷ．Ｌ．ゴア・アンド・アソシエイツ・インコーポレイテッド（Ｗ．Ｌ．Ｇｏｒｅ ａｎｄ Ａｓｓｏｃｉａｔｅｓ，Ｉｎｃ．，Ｅｌｋｔｏｎ，ＭＤ）の商品名「ゴアテックス」（Ｇｏｒｅ－Ｔｅｘ）、およびペンシルバニア州フィースタービルのテトラテック（Ｔｅｔｒａｔｅｃ，Ｆｅａｓｔｅｒｖｉｌｌｅ，ＰＡ）の商品名「テトラテックス」（Ｔｅｔｒａｔｅｘ）が入手可能である。ｅＰＴＦＥへの過フッ素化スルホン酸ポリマーの含浸は米国特許第５，５４７，５５１号明細書および第６，１１０，３３３号明細書に開示されている。

【００４８】

あるいは、イオン交換膜は多孔質支持体を含むことができる。多孔質支持体は、一部の用途において機械的性質を改善し、および／または費用を削減することができる。多孔質支持体は、炭化水素およびポリオレフィン（たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリオレフィンなどのこれらの材料のコポリマーなど）、ならびに多孔質セラミック基材などの多種多様の構成材料から製造することができる。

【００４９】

本発明により使用されるイオン交換膜は、押出成形または流延技術によって製造することができ、意図する用途に応じて１２７μｍ～２５．４μｍ未満までの範囲で変動可能な厚さを有することができる。燃料電池用途に使用すると好ましい膜は、約５ミル（約１２７μｍ）以下、好ましくは約２ミル（約５０．８μｍ）以下の厚さを有するが、最近では、非常に薄い、すなわち２５μｍ以下の膜も使用される。

【実施例】

【００５０】

本発明の実施態様は、以下の実施例においてさらに画定される。これらの実施例は単に説明の目的で提供していることを理解されたい。以上の説明およびこれらの実施例から、当業者であれば、本発明の本質的な特徴を確認できるし、本発明の意図および範囲から逸脱せずに、種々の使用および条件に適合させるために本発明の種々の変更および修正を行うことができる。したがって、本明細書において提示し説明してきたものに加えて本発明の種々の修正は、以上の説明から当業者には明らかとなるであろう。特定の手段、材料、および実施態様に関して本発明を説明してきたが、本発明は開示される詳細に限定されるのではなく、特許請求の範囲内のあらゆる同等物に及んでいることを理解されたい。

【００５１】
金属化されたナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜の耐久性を、加速崩壊条件下で測定し、ここでＰＥＭを化学的劣化環境に曝露した。ＰＥＭ膜（ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標））の金属触媒による含浸の効果を、Fe^{2+}触媒の存在下でナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜に対するH_2O_2の作用によって、エクスシチューで測定した。膜の分解は、過酸化水素基との反応中に放出されるフッ化水素量を測定することによって求めた。このエクシシチュー過酸化物試験において、硫酸鉄（ＩＩ）濃度は一定としたが、膜試料は０．５ｇまたは１．０ｇのいずれかであった。０．５ｇのナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）の対照試料Ａ１中にはより多くの重量％の鉄が吸収され、このことが、１．０ｇの対照試料Ａ２と比較してフッ化物の放出が多いことの理由となっている。

【００５２】
同様に、比較例ＢおよびＣにより調製したTiO_2は、膜の分解に対する影響はほとんどなかったが、本発明により調製した場合には分解が抑制された。

【００５３】
加速燃料電池試験も実施した。使用した燃料電池は、フュエル・セル・テクノロジーズ（Ｆｕｅｌ　Ｃｅｌｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ）（ニューメキシコ州アルバカーキ（Ａｌｂｕｑｕｅｒｑｕｅ，ＮＭ）製造のものであり、その面積は２５cm^2のセルでありポコ・グラファイト（Ｐｏｃｃｏ　ｇｒａｐｈｉｔｅ）流れ場を有する。このセルを組み立て、次に８０℃および２５ｐｓｉｇ（１７０ｋＰａ）の背圧で、相対湿度１００％の水素および空気をそれぞれアノードおよびカソードに供給することで１０時間コンディショニングを行った。ガスの流速は化学量論の２倍であり、すなわちセル動作条件における理論的消費速度の２倍で水素および空気をセルに供給した。コンディショニング過程中、セルに対して２００ｍＶの設定電位で１０分間、および開放電圧で０．５分間の間のサイクルを３時間実施した。続いてセルを４００ｍＡ／cm^2で１時間維持した。次に、１２００ｍＡ／cm^2における電流密度で開始し、１００ｍＡ／cm^2の減分で２００ｍＡ／cm^2まで減少させ、各ステップにおける定常状態電圧を記録して、２つの分極曲線を求めた。コンディショニング後、６５℃および大気圧で相対湿度９０％の水素および酸素におけるセルの性能を試験した。化学量論の１．２５倍の流速で水素をアノードに供給した。フィルター処理した圧縮空気を、化学量論の１．６７で酸素を供給するための流速でカソードに供給した。１０００ｍＡ／cm^2における電流密度で開始し、１００ｍＡ／cm^2の減分で２００ｍＡ／cm^2まで減少させ、各ステップにおける定常状態電圧を記録して、２つの分極曲線を求めた。続いて、９０℃のセル温度、および水素および純酸素ガスを有するアノードおよびカソード上３０％の相対湿度において加速崩壊試験を行った。この試験はセルに対して負荷をかけずに行い、セルの開放電圧を４８時間にわたって監視した。この４８時間の間、セルのアノードおよびカソード排出ラインからの水を回収し、フッ化物イオン（膜および／または触媒層中のアイオノマーの化学的劣化によって発生しうる）の存在を分析した。崩壊試験に耐えたセル（すなわち、開放電圧が、崩壊試験中に急激に低下することなく０．８Ｖを超えて維持した場合）は、６５℃のセル温度における上記性能試験によってさらに特性決定を行った。

【００５４】
実施例１：Ａｇ／ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜
１２．０７ｃｍ×１２．０７ｃｍのナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）１１２膜（厚さ５０．８μｍ）の試料に、２００ｍＬの水中に溶解させた１ｇの硝酸銀（$AgNO_3$、ＥＭサイエンシズ（ＥＭ　Ｓｃｉｅｎｃｅｓ）より入手可能、ＳＸ０２０５－５）を含有する溶液を吸収させた。７２時間かけてナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜中に銀塩を浸透させ交換させた後、溶液をデカンテーションし、膜を水で洗浄した。

【００５５】
第２のステップでは、次亜リン酸の５０％溶液を膜に加え、膜を完全に覆うようにした。Ａｇ／ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜を次亜リン酸と約１２時間反応させ

た後、溶液をデカンテーションし、膜を水で洗浄した。

【００５６】

実施例２：Ｐｄ／ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜、H_3PO_2還元

７ｃｍ×７ｃｍのナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）１１２膜の試料に、２００ｍＬのH_2O中に溶解させた１ｇのカチオン塩の塩化テトラアミンパラジウム（ＩＩ）（アルファ（Ａｌｆａ）より入手可能、１１０３６、$Pd(NH_3)_4Cl_2$）を含有する溶液３０ｍＬを接触させた。このパラジウム塩溶液は、ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜と室温において約１２時間接触させた。過剰の溶液をデカンテーションし、膜を水で洗浄した。

【００５７】

第２の反応ステップでは、５０重量％H_3PO_2溶液を膜に加えた。ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜を次亜リン酸と終夜反応させた後、溶液をデカンテーションし、膜を洗浄した。

【００５８】

実施例３：Ｐｄ／ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜、ヒドラジン還元

次亜リン酸の代わりに、１０ｍＬの３５％ヒドラジン溶液（アルドリッチ（Ａｌｄｒｉｃｈ）より入手可能、３０，９４０－０、H_2O中３５重量％）をさらに１５０ｍＬのH_2Oで希釈したものをパラジウムの還元に使用したことを除けば、実施例２に記載の手順と同じ手順を使用した。

【００５９】

実施例４：Ｔｉ／ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜（吸収後に遅い加水分解）

５インチ×５インチのナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）１１２膜について、ソックスレー抽出器中で精密に交換を行った。膜からの水の抽出を６時間行った。

【００６０】

この膜を窒素ガスをパージした「ドライバッグ」中に入れた。窒素を流しながら、５０ｍＬのチタン（ＩＶ）エトキシド（アルドリッチ（Ａｌｄｒｉｃｈ）より入手可能、＃２４，４７５－９、２０重量％のＴｉを含有）を膜に１２時間浸透させた。

【００６１】

次に過剰の溶液をデカンテーションし、バッグを開いた。Ｔｉ／ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜を空気中の水分とゆっくりと反応させた。

【００６２】

実施例５：

５インチ×５インチのナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）１１２膜の試料を、窒素をパージしたプラスチックバッグ内に入れた。このバッグに約５０ｍｌのチタン（ＩＶ）ｎ－ブトキシド（アルドリッチ（Ａｌｄｒｉｃｈ）より入手可能、＃２４，４１１－２）を加え、その材料を膜に１２時間浸透させた。続いて、このアルコキシド溶液をデカンテーションにより除去し、膜を空気に曝露して、数日間反応させて最終材料を得た。

【００６３】

実施例６：

７ｃｍ×７ｃｍのナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）１１２膜に、１．０ｇの塩化ヘキサミンルテニウム（ＩＩＩ）（アルファ（Ａｌｆａ）より入手可能、１０５１１、Ｒｕ３２．６重量％、$Ru(NH_3)_6Cl_3$）を２００ｍＬのH_2Oに溶解させて得られる溶液３０ｍＬを浸透させた。

【００６４】

第２の反応ステップでは、５０重量％H_3PO_2溶液を膜に加えた。このナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜を次亜リン酸と終夜反応させた後、溶液をデカンテーションして、膜を洗浄した。

【００６５】

実施例７：

実施例６に記載の手順と同じ手順を使用した。しかし、次亜リン酸の代わりに、１０ｍ

ｌの３５％ヒドラジン／H_2O溶液を１５０ｍｌのH_2Oで置換した。イオン交換した膜をビーカーに入れ、溶液中に１２時間浸漬した。続いて膜を溶液から取り出し、使用前に水で洗浄した。

【００６６】

比較例Ａ１：

対照試料のナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）１１２膜であり、この膜試料は０．５グラムであった。

【００６７】

比較例Ａ２：

対照試料のナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）１１２膜であり、この膜試料は１．０グラムであった。

【００６８】

比較例Ｂ：

５インチ×５インチの正方形のナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）１１２膜を１１５℃のオーブン中で４０分間加熱した。こうして乾燥させた膜を次に不活性雰囲気のグローブバッグ（N_2ガス含有）に移した。N_2下で５０ｍＬのチタンエトキシド（アルドリッチ（Ａｌｄｒｉｃｈ）、２４－４７５－９、約２０％のＴｉ含有）を膜と終夜接触させた。過剰の溶液をデカンテーションし、膜を空気中の水とゆっくりと反応させた。

【００６９】

比較例Ｃ：

５インチ×５インチのナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）１１２膜を７２時間凍結乾燥した。この凍結乾燥した膜を不活性雰囲気のグローブバッグ（窒素ガス含有）に入れ、膜を５０ｍＬのチタン（ＩＶ）エトキシド（アルドリッチ（Ａｌｄｒｉｃｈ）、２４，４７５－９）と約１２時間接触させた。膜から過剰の溶液をデカンテーションし、次に膜を空気中の水分と反応させて、アルコキシドを加水分解させた。

【００７０】

実施例８：燃料電池試験

実施例１に記載の手順と同じ手順を使用してナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）１１２膜を調製し、続いてその膜を燃料電池内に挿入した。

【００７１】

実施例９：燃料電池試験

２枚の４．５インチ×６インチのナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）１１２膜を１ｇのテトラアミンパラジウム（ＩＩ）パラジウム塩を含有する溶液３０ｍｌと接触させた。この溶液は膜と７２時間接触させた。これらの膜試料の一方を取り出し、水で洗浄し、平坦な１９０×１００ｍｍのペトリ皿に入れた。次にこれを３０～３５ｍｌの３５％ヒドラジン溶液（４５０ｍｌの水であらかじめ希釈した）中に接触させ浸漬した。第２の還元（第１と同じ）を１２時間後に実施した。次にこの材料を洗浄し、９０℃の水中で加熱して、燃料電池試験用の膜を再度水和させた。

【００７２】

比較例Ｄ：燃料電池試験

ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）１１２膜を燃料電池内に挿入し、この膜を対照試料として使用した。

【００７３】

過酸化水素安定性試験の手順

２５ｍｍ×２００ｍｍの試験管に、０．５ｇまたは１．０ｇの乾燥した（減圧オーブン中９０℃で１時間）金属化ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）膜を加えた。これに、５０ｍＬの３％過酸化水素溶液および１ｍＬの硫酸鉄溶液（$FeSO_4{}^{*}7H_2O$）（１０ｍＬのH_2O中０．００６ｇ）を加えた。溶液中に膜を浸漬させ続けるために撹拌子を上部に置いた。試験管を熱水浴（８５℃）中にゆっくりと浸漬し、１８時間加熱した。試料を取り出し、冷却してから、試験管の液体を、風袋を測定した４００ｍＬビーカーにデ

カンテーションした。試験管および膜を脱イオン水で洗浄し、それらの洗液を先のビーカーに戻した。２滴のフェノールフタレインを加え、ビーカーの内容物を、溶液がピンク色になるまで０．１ＮのＮａＯＨで滴定した。ビーカーを秤量した。滴定した溶液１０ｍＬと、酢酸ナトリウム緩衝溶液１０ｍＬとの混合物を、メスフラスコ中において脱イオンH_2Oで２５ｍＬまで希釈した。フッ化物イオン選択的電極を使用して伝導性を記録し、フッ化物量（単位ｐｐｍ）を、「ｐｐｍ対ｍＶ」の較正曲線から求めた。同じ膜でこの実験をさらに２回繰り返した。

【００７４】

【表１】

表1：Fe^{2+}触媒の存在下での含浸させたPEM膜に対するH_2O_2の作用のエクスシチュー測定

実施例（金属系）	測定組成（重量%）	予備処理	還元方法	試料サイズ（g）	mg F−/g 試料	μmol F−/g/時
実施例1（Ag）	0.072		HYPO	0.5	0.3624	3.532E-04
実施例2（Pd）			HYPO	0.5	0.0950	9.259E-05
実施例3（Pd）			ヒドラジン	0.5	0.0878	8.558E-05
実施例4（Ti）	1.052	EtOH ソックスレー抽出		1.0	0.0945	9.210E-05
実施例5（Ti）	1.099			0.5	0.0209	2.040E-05
実施例6（Ru）			HYPO	0.5	0.0911	8.879E-05
実施例7（Ru）			ヒドラジン	0.5	0.0854	8.324E-05
比較例A1				0.5	20.95	2.042E-02
比較例A2				1.0	9.890	9.642E-03
比較例B（Ti）	1.008	加熱処理		1.0	5.311	5.176E-03
比較例C（Ti）	1.300	凍結乾燥		1.0	4.175	4.069E-03

【００７５】

上記表１において表記ＨＹＰＯは還元剤としての次亜リン酸を意味する。

【００７６】

【表２】

表2：加速燃料電池試験の結果

実施例（金属系）	アノードのフッ化物放出速度（マイクロモルフッ化物/cm^2/時）	カソードのフッ化物放出速度（マイクロモルフッ化物/cm^2/時）
実施例8（Ag）	0.022	0.073
実施例9（Pd）	0.152	0.185
比較例D（対照）	0.480	0.504

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US2005/003132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M8/06 H01M8/10 H01M4/86 H01M4/88 H01M4/90
H01M4/92

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 335 112 B1 (ASUKABE MICHIO ET AL) 1 January 2002 (2002-01-01) column 3, line 59 - column 4, line 28 claims 1-14	1-7,12, 13,21, 22,26,27
Y		18
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 21, 3 August 2001 (2001-08-03) & JP 2001 118591 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 27 April 2001 (2001-04-27) abstract	1,12,13, 21,26,27
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 March 2006	24/03/2006

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Reich, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US2005/003132

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 630 263 B1 (MCELROY JAMES F) 7 October 2003 (2003-10-07) column 4, lines 56-67 claims 1-25	1-8,21, 22
Y		9-11, 23-25
X	DE 199 62 941 A1 (DAIMLERCHRYSLER AG) 19 July 2001 (2001-07-19) column 1, lines 39-47 column 4, lines 39-50	19
Y		18
Y	EP 1 315 221 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 28 May 2003 (2003-05-28) claims 1-9	9-11, 23-25
P,X	WO 2004/023576 A (UTC FUEL CELLS, L.L.C; CIPOLLINI, NED, E; CONDIT, DAVID, A; HERTZBERG,) 18 March 2004 (2004-03-18) claims 1-39	1,8-10
E	WO 2005/045953 A (UTC FUEL CELLS, LLC; LEISTRA, JAMES, A; CIPOLLINI, NED, E; SCHMIDT, WA) 19 May 2005 (2005-05-19) paragraphs [0060] - [0085] claims 1-40	1,8-13, 16,17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US2005/003132

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-18,21-27

A method for increasing peroxide radical resistance in a fuel cell perfluorosulfonic acid ion exchange membrane, comprising:
a.) forming a perfluorosulfonic acid ion exchange membrane with a catalytically active component therein;
b.) fabricating said membrane into a membrane electrode assembly and incorporating said assembly into a fuel cell;
c.) operating the fuel cell wherein at least one hydrogen peroxide molecule is generated;
d.) contacting the at least one hydrogen peroxide molecule with said catalytically active component; and
e.) decomposing the hydrogen peroxide molecule to form water and oxygen.

1.1. claims: 19,20

A process for incorporating into a perfluorosulfonic acid ion exchange membrane with an at least one alkoxide comprising:
(i) preparing a perfluorosulfonic acid ion exchange membrane by extracting water from the ion exchange membrane;
(ii) optionally drying the ion exchange membrane;
(iii) imbibing the ion exchange membrane with the at least one alkoxide; and
(iv) hydrolysis in air.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US2005/003132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6335112 B1	01-01-2002	DE 19946694 A1	15-06-2000
		JP 2000106203 A	11-04-2000
JP 2001118591 A	27-04-2001	NONE	
US 6630263 B1	07-10-2003	DE 10156845 A1	27-06-2002
		JP 2002198058 A	12-07-2002
DE 19962941 A1	19-07-2001	NONE	
EP 1315221 A	28-05-2003	CA 2412653 A1	26-05-2003
		DE 10157916 A1	05-06-2003
		JP 2003226905 A	15-08-2003
		US 2003100443 A1	29-05-2003
WO 2004023576 A	18-03-2004	AU 2003258314 A1	29-03-2004
		BR 0314334 A	26-07-2005
		CN 1703791 A	30-11-2005
		EP 1595297 A2	16-11-2005
		JP 2005538508 T	15-12-2005
		US 2004043283 A1	04-03-2004
WO 2005045953 A	19-05-2005	US 2005095355 A1	05-05-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,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,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 カーテイン，デニス・エドワード
アメリカ合衆国ノースカロライナ州２８３０４フアイエツトビル・プレインフイールドコート２７０４
(72)発明者 クーアタキス，コスタンテイノス
アメリカ合衆国ペンシルベニア州１９０６３メデイア・スプリングローンドライブ８０４

Ｆターム(参考) 5H026 AA06 BB00 BB02 BB03 BB04 BB10 CX01 EE02 EE11 EE12
EE19 HH05