(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2013-513469
(P2013-513469A)
(43)公表日　平成25年4月22日(2013.4.22)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B01J 23/42	***(2006.01)***	B01J	23/42	M	4G169
H01M 4/96	***(2006.01)***	H01M	4/96	B	5H018
H01M 4/88	***(2006.01)***	H01M	4/88	K	5H026
H01M 8/10	***(2006.01)***	H01M	8/10		

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 17 頁）

(21)出願番号　特願2012-543223 (P2012-543223)
(86)(22)出願日　平成22年12月8日 (2010.12.8)
(85)翻訳文提出日　平成24年7月31日 (2012.7.31)
(86)国際出願番号　PCT/US2010/059369
(87)国際公開番号　WO2011/071971
(87)国際公開日　平成23年6月16日 (2011.6.16)
(31)優先権主張番号　61/285,109
(32)優先日　平成21年12月9日 (2009.12.9)
(33)優先権主張国　米国 (US)

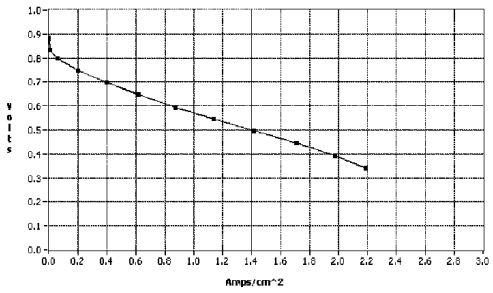
(71)出願人　591184459
ミシガン　モルキュラー　インスティテュート
アメリカ合衆国，ミシガン　４８６４０，ミッドランド，ウエスト　セント　アンドリュース　ロード　１９１０
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100102990
弁理士　小林　良博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改良された耐久性を有する燃料電池

(57)【要約】
炭素担体の表面が焼成により製造された炭化ケイ素又は炭化ホウ素の添加により変性された、耐久性及び活性を有する、変性炭素担持金属触媒が開示される。この触媒は燃料電池において、触媒された電極として使用される。

Figure 4



【特許請求の範囲】
【請求項１】
変性された炭素担体の表面が、表面共有結合炭化物を含む、変性炭素担持金属触媒。
【請求項２】
前記表面共有結合炭化物が、炭化ケイ素を含む、請求項１に記載の変性炭素担持金属触媒。
【請求項３】
前記表面共有結合炭化物が、炭化ホウ素を含む、請求項１に記載の変性炭素担持金属触媒。
【請求項４】
前記金属が、白金（Ｐｔ）、パラジウム（Ｐｄ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、金（Ａｕ）及び銀（Ａｇ）のうちの１種以上を含む、請求項１、２又は３に記載の変性炭素担持金属触媒。
【請求項５】
前記金属が、白金（Ｐｔ）である、請求項４に記載の変性炭素担持金属触媒。
【請求項６】
コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、鉄（Ｆｅ）又はクロム（Ｃｒ）をも含む混合触媒が使用される、請求項４に記載の変性炭素担持金属触媒。
【請求項７】
ａ．溶剤中に炭化物前駆体を溶解させ、炭化物前駆体含有溶液を形成すること、
ｂ．炭化物前駆体含有溶液を１，０００℃未満の温度で滴下して、炭素担体材料に添加すること、
ｃ．炭化物前駆体含有溶液及び炭素担体材料を焼成して、変性炭素担体を形成すること、
ｄ．塩化白金酸及びエタノール溶液を変性炭素担体に添加し、変性炭素担持触媒を形成すること、
ｅ．変性炭素担持白金触媒を乾燥すること、及び、
ｆ．還元剤を用いて変性炭素担持白金触媒を還元し、活性化変性炭素担持白金触媒を形成すること、
の工程を含む、請求項１に記載の変性炭素担持Ｐｔ触媒の調製方法。
【請求項８】
前記炭化物前駆体が、９５０℃未満の温度で分解して、炭化ケイ素を形成する、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記炭化物前駆体が、アリルヒドリドポリカルボシラン又は超分岐ポリカルボシランである、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記炭素担体材料が、カーボンブラックである、請求項７に記載の方法。
【請求項１１】
請求項１又は２に記載の変性炭素担持金属触媒を含む、触媒された電極。
【請求項１２】
請求項１０に記載の触媒された電極を含む、ポリマー電解質燃料電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
連邦政府により支援された研究の報告
本発明はＯｘａｚｏｇｅｎ，　Ｉｎｃ．によりｔｈｅ　Ｎａｔｉｏｎａｌ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　Ｆｏｕｎｄａｔｉｏｎ　（ＮＳＦ）のＯｘｉｄａｔｉｏｎ　Ｒｅｓｉｓｔａｎｔ　Ｃａｒｂｏｎ　Ｓｕｐｐｏｒｔｓ　ｆｏｒ　Ｆｕｅｌ　Ｃｅｌｌｓという名称の支給番号ＩＩＰ－０８３９５２５及びＩＩＰ－１０２６５５６における米国政府支援を得てなされ

た。米国政府は本発明に対して一定の権利を有する。

【０００２】

発明の背景

発明の分野

本発明は、一般に、耐久性、特に、ポリマー電解質燃料電池（ＰＥＦＣ）の炭素カソードに関する耐久性を改良するために表面処理することによる、ポリマー電解質燃料電池における炭素担持触媒の性能の改良に関する。

【背景技術】

【０００３】

関連技術の記載

燃料電池は重要なエネルギー変換技術となる可能性を有する。オイルに対する依存性を低減しそして公害問題を回避するために、近年、燃料電池に対する研究努力が増大されてきた。結果として、最近、多大な努力が、小さい（たとえば、携帯型１キロワットサイズの発電機）から大きい（たとえば、自動車エンジン又は定置式電力プラント）まで、広い範囲の用途にわたって消費者使用に適する燃料電池システムの開発に向けられてきた。１つの開発目的は、燃料電池システムが伝統的な化石燃料燃焼代替物と競争可能なようにコストを低減することに関する。

【０００４】

しかしながら、ポリマー電解質燃料電池（ＰＥＦＣ）の商業化に障害となる１つの問題は、操作の間に性能が徐々に低下していくことであり、その低下はカソードにおける炭素担持白金ナノ粒子の電気化学的表面積（ＥＣＳＡ）の損失によって主として生じる。ＥＣＳＡの損失の幾つかの理由は、以下のとおりである：１）白金（Ｐｔ）ナノ粒子のマイグレーションによる凝集、２）オストワルド熟成による粒子成長（溶解及び再析）、３）炭素担体からのＰｔナノ粒子の脱離、及び、４）メンブレン中での溶解及び沈殿。

【０００５】

カソードにおける炭素担持白金ナノ粒子のＥＣＳＡの損失を遅らせる１つのアプローチは米国特許第６，５４８，２０２号明細書に開示されており、それは炭素担体に、より強固にＰｔを固定しようとするものである。種々の異なる表面基の存在により、酸化物担体上でのＰｔの安定性は炭素上でのＰｔの安定性よりもずっと優れている。炭素上での安定性を向上させる１つの方法は、炭素単独よりも強く白金を結合する官能基を表面に付加することである。この’２０２号特許は、炭素担体の表面に官能基を付加するために酸化剤の使用を用いている。この酸処理は、フェノール、カルボニル、カルボキシル、キニン及びラクトンなどの多くの異なる表面基を炭素上に発生させる。これらの表面基の発生は白金に対する潜在的な結合サイトを追加するが、得られたＰＥＦＣは酸処理を行わない燃料電池よりも僅かに良いだけの性能を有する。実際、この’２０２号特許は、これらの触媒による寿命の改良をほとんど示していない。この表面酸化に追加的に不利な点がある。すなわち、これらの表面基は炭素を操作の間にさらに酸化させやすくし、それにより、炭素担体の腐食及び活性の損失を速めることになる。

【０００６】

別のアプローチは米国特許第６，８５５，４５３号明細書に開示されており、それは黒鉛化により炭素担体を安定化させようとするものである。３０００℃までの温度に炭素担体を加熱することにより、炭素の結晶化度を変化させ、そして炭素を酸化に対してより耐性にする。これまで、このアプローチは最も耐酸化性である燃料電池炭素触媒担体の幾つかを誕生させている。しかしながら、高温黒鉛化時に炭素表面積の損失が低表面積白金触媒をもたらし、そしてより低い活性をもたらすので、表面積の点で有意な不利益がある。黒鉛化時の表面積の損失により、このプロセスがＰＥＦＣの炭素担体の商業製造に望ましくないものとなっている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

明らかに、ＰＥＦＣとしてのより耐久性の燃料電池を有することが有利であり、特に炭素アノード及びカソードの腐食を遅くし、そしてその性能の改良をする、特に耐久性である、燃料電池を有することが有利である。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

発明の簡単な説明

本発明は、ＰＥＦＣ耐久性を大きく向上させ、そして所望の活性を維持する「変性炭素」金属触媒担体に関する。

【０００９】

本発明は、変性炭素担体の表面が表面共有結合炭化物を含む、変性炭素担持金属触媒を含む電気触媒に関する。適切な金属は白金（Ｐｔ）、パラジウム（Ｐｄ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、金（Ａｕ）及び銀（Ａｇ）のうちの１種以上である。１つの実施形態において、電気触媒は白金を含むが、変性炭素担体の表面が炭化ケイ素又は炭化ホウ素を含んでいる。本発明は、また、電気触媒の製造方法及びポリマー電解質燃料電池のカソード中への電気触媒の導入も開示する。

【００１０】

したがって、本発明は脱活性化を遅らせ、それにより、ＰＥＦＣ耐久性を大きく向上させる。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

図面の簡単な説明

【図１】図１は、本発明の変性炭素担持白金触媒の製造方法を例示するフローチャートを示す。

【図２】図２は、触媒された電極の好ましい製造方法を例示するフローチャートである。

【図３】図３は、ポリマー電解質燃料電池の好ましい製造方法を例示するフローチャートである。

【図４】図４は、種々のＭＥＡの電流密度の関数として電池電圧を示し、ＭＥＡ３の結果については３０，０００サイクル後の電流密度の関数として電池電圧を示す。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

発明の詳細な説明

用語解説

本明細書中に使用する際に、下記の用語は下記のとおりに定義され、これらの用語について、単数の用語は複数の用語を包含する。

ｃｍはセンチメートルを意味し、
ＤＭＦＣは直接メタノール燃料電池を意味し、
ＤＥＦＣは直接エタノール燃料電池を意味し、
ＥＣＳＡは電気化学表面積を意味し、
ｇ（ｓ）はグラムを意味し、
ＧＤＬはガス拡散層を意味し、
ｈｒ（ｓ）は時間を意味し、
ｉｎ．はインチを意味し、
ＩＲはフーリエ変換赤外スペクトロスコピーを意味し、
ＭＥＡはメンブレン電極アセンブリを意味し、
ｍｉｎ（ｓ）は分を意味し、
ｍＬはミリリットルを意味し、
ＮＭＲは核磁気共鳴を意味し、
ＰＥＭはプロトン交換膜又はポリマー電解質膜を意味し、
ＰＥＦＣｓはポリマー電解質燃料電池を意味し、
Ｐｔは白金を意味し、

ＲＴは室温を意味し、約２０℃～約２５℃であり、
ｓｅｃ．は秒を意味し、
ＳＥＣはサイズ排除クロマトグラフィーを意味し、
ＴＧＡは熱重量分析を意味し、
Ｖはボルト又はボルテージを意味する。

【００１３】

一般議論

カソード触媒層の劣化の主な理由は、特定の操作条件下、特に電位サイクリングの条件下における白金の溶解及び炭素の腐食である。サイクリングは種々の負荷をＰＥＦＣに課し、ＰＥＦＣは、条件が変化しない安定な状態の操作で通常に設計されている。条件が変化する場合、特に、ストップ・アンド・ゴー運転、及び、自動車用途での燃料欠乏の場合には、これらのファクタは高電圧負荷を生じさせることがあり、次いで、それがＰＥＦＣの劣化を生じさせるであろう。マイグレーションによる白金ナノ粒子の凝集も表面積の損失をもたらす。

【００１４】

ＰＥＦＣの使用において、カソードでのＰｔの粒子成長及び溶解が観測される。ＰＥＦＣの操作の間に、性能の徐々の低下が見られ、それはカソードにおける炭素担持白金ナノ触媒のＥＣＳＡの損失によって主に生じる。ＥＣＳＡの損失の幾つかの理由は以下のとおりに提案される：１）白金（Ｐｔ）ナノ粒子のマイグレーションによる凝集、２）オストワルド成熟による粒子成長（溶解及び再析）、３）炭素担体からのＰｔナノ粒子の脱離、及び、４）メンブレン中での溶解及び沈殿で、次いで、過酸化水素の生成を促進し、そしてメンブレンの劣化を加速する。

【００１５】

また、ＰＥＦＣの使用において、カソードでの炭素腐食は観測される。炭素担体のこのような腐食はＰｔナノ粒子の脱離及び凝集をもたらし、白金表面積の損失をもたらす。これらの問題の一般的なレビューはＢｏｒｕｐら，Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．１０７，３９０４－３９５１（２００７）にある。

【００１６】

ＰＥＭシステムにおけるカソードの耐久性を付与するための種々の試みがなされており、成功の度合いは様々であるが、今日まで、どれも商業的に有用になっていない。

【００１７】

ＰＥＦＣ耐久性を増加するための１つのアプローチは、操作の進行の間の白金の焼結を抑制することである。１つの以前のアプローチは、炭素担体により強固に白金を固定しようとするものである。しかしながら、種々の異なる表面基の存在のために、酸化物担体上での白金安定性は、炭素上での白金安定性よりもずっと優れている［たとえば、Ｐａｌｍｅｒ，Ｍ．ら，Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｔｅｃｈ．Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌ，３０，２０５－２１６（１９８０）］。

【００１８】

炭素上でのＰｔの安定性を向上させる１つの方法は、炭素単独上のＰｔよりも強くＰｔを結合する官能基を表面に付加することである。ある研究は、Ｐｔの酸化物との改良された結合が炭素表面上に生じるように、炭素担体の表面を部分的に酸化することを報告している。通常、炭素のこのような処理は、強鉱酸、たとえば、HNO_3、H_3PO_4又はH_2SO_4を用いる［Ｃａｍｐｂｅｌｌ，Ｓ．ら，米国特許第６，５４８，２０２号明細書を参照されたい］。この酸処理はフェノール、カルボニル、カルボキシル、キノン及びラクトンなどの多くの異なる表面基を炭素上に発生させる［Ｋｉｎｏｓｈｉｔａ，Ｋ．，Ｃａｒｂｏｎ－Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ ａｎｄ Ｐｈｙｓｉｃｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ，ｐｐ ８６－９０，Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎ出版，１９８８を参照されたい］。これらの表面基の発生は白金に対する潜在的な結合サイトを追加するが、得られたＰＥＭ燃料電池は酸処理を行わない燃料電池よりも僅かに良いだけの性能を有する。実際、Ｃａｍｐｂｅｌｌはこれらの触媒による寿命の改良

がほとんどないことを報告している［米国特許第６，５４８，２０２号明細書］。この表面酸化に追加的に不利な点がある。というのは、これらの表面基は炭素を操作の間にさらに酸化させやすくする。このことは、炭素担体の腐食及び活性の損失を速めることになる。

【００１９】

強酸の代わりに、炭素担体の変性を、炭素の塩素化を用い、新たなルイス酸サイトを炭素上に形成して行い、そのサイトは担体に白金をより強固に結合する。不運なことに、塩素化によるこれらのサイトの形成は塩素化炭素がより酸化を受けやすいという主な欠点を有する。我々の研究室で行った単純なＴＧＡ研究は炭素の塩素化が、未処理の担体よりも５０℃低い温度で酸化される担体をもたらすことを示す。明らかに、この塩素化（以前に、表面の部分酸化と呼んだ）は安定でない触媒をもたらす。

【００２０】

他の研究グループは異なるアプローチを取っている（たとえば、Ａｔａｎａｓｓｏｖ，Ｐ．ら，”Ｓｕｒｆａｃｅ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ Ｓｔｕｄｉｅｓ Ｓｕｒｆａｃｅ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ Ｓｔｕｄｉｅｓ ｏｆ Ｃａｒｂｏｎ Ｓｕｐｐｏｒｔ Ｃｏｒｒｏｓｉｏｎ ｉｎ ＰＥＭＦＣ’ｓ”，２１２ｔｈ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ Ｍｔｇ，Ｗａｓｈｉｎｇｔｏｎ Ｄ．Ｃ．，１０月７～１２日，２００７）。このグループは炭素担体の表面上の官能基を除去し又は部分的に除去することにより炭素担体を安定化させることを調べた。酸素官能性を含むこれらの表面基はより完全な酸化のための潜在的な攻撃ポイントとしての役割を果たす。カルボニル基及びヒドロキシル基などの表面基はさらに酸化されて、カルボキシル基になり、次いで、最後に二酸化炭素になることができる。これらの基の除去は担体の酸化を潜在的に遅らせることができる。

【００２１】

炭素担体の安定化への別のアプローチは黒鉛化によるものである（たとえば、Ｂｅｔｔ，Ｊ．ら、米国特許第６，８５５，４５３号明細書を参照されたい）。３０００℃までの温度に炭素担体を加熱することにより、炭素の結晶化度を変化させ、そして実際に炭素を酸化に対してより耐性にする。これまで、このアプローチは最も耐酸化性である燃料電池炭素触媒担体の幾つかを誕生させている。不運なことに、表面積の点で有意な欠点がある。高温黒鉛化時の炭素表面積の損失が低表面積Ｐｔ触媒をもたらし、そしてそれゆえ、より低い活性をもたらす。黒鉛化時の表面積の損失により、このプロセスがＰＥＭ燃料電池の炭素担体の商業製造に望ましくないものとなっている。

【００２２】

炭素腐食は大きな問題であり、Ｇｅｎｅｒａｌ Ｍｏｔｏｒｓの研究者は担体酸化を回避するための犠牲材料の使用を研究している（Ｚａｎｇ，Ｊ．ら，米国特許出願公開第２００８／００２０２６２号明細書，２００８年１月２４日に公開）。この２００８年特許出願では、Ｚｈａｎｇ及びその共同研究者は炭素材料を添加し、その炭素材料は炭素担体よりも有意に高速に酸化する。その概念は攻撃が担体炭素よりも犠牲炭素で優先的に起こり、それにより、触媒寿命を延長するというものである。このことが担体腐食を遅らせる商業的に実行可能な方法であるかどうかを述べるには早すぎる。担体炭素は、犠牲成分の存在下においても、許容されない速度でなおも腐食しうる。

【００２３】

本発明

本発明は、生来的に酸化に対してより耐性である表面炭化物の形成により炭素担体を変性することによる異なるアプローチを取る［Ｆｅｒｇｕｓ，Ｊ．ら．，Ｃａｒｂｏｎ，３３（４），５３７－５４３（１９９５）を参照されたい］。導電性などの特性を維持するために、共有結合炭化物のみ－主として炭化ホウ素及び炭化ケイ素－を用いる。本発明において単純な二元系炭化物を用いるが、特定の三元系も有用であると信じられる。

【００２４】

この仕事を達成するために、担体表面積が低下しないような十分に穏やかな条件下で炭素を生成しなければならない。合成条件が１０００℃より高い高すぎる温度での焼成反応を必要とするならば、担体表面積の損失が起こりそして目的が達成されない。炭化ケイ素は炭素の酸化耐性を高めるための有効な材料であることが示されているが［たとえば、Ｍｏｅｎｅ，Ｒ．ら，Ｃａｒｂｏｎ，３４（５），５６７－５７９（１９９６）］、最近まで、使用される合成方法は高温を必要としていた。Ｍｏｅｎｅ及びその共同研究者はCH_4／$SiCl_4$混合物が１１０２℃での焼成の後に有効な耐酸化性炭素を生成することができることを示した。彼らは前駆体としてCH_3SiCl_3を用いることにより、９２７℃の焼成温度に低下させることができた。

【００２５】

最近、新しい製造者は比較的低温で：４００℃という低温で分解する炭化ケイ素前駆体を供給し始めた（すなわちＳｔａｒｆｉｒｅ Ｓｙｓｔｅｍｓ Ｉｎｃ．，１０ Ｈｅｒｍｅｓ Ｒｏａｄ，Ｍａｌｔａ，ＮＹ）。これらの材料、具体的には、アリルヒドリドポリカルボシラン、ジメトキシポリカルボシラン及び超分岐ポリカルボシランは低い揮発性の前駆体であり、この前駆体は９５０℃未満、好ましくは４００～８５０℃の温度範囲での焼成の後に炭化ケイ素への高収率を有する。これらの材料は、当初、エレクトロニクス産業におけるコーティング用途で製造されていたが、これらの材料は低温炭化ケイ素材料の生成のための有望な候補である。温度の点で、これらの材料は技術の進捗の変化を示す。

【００２６】

ホウ素変性コーティングに同様の観測がなされることができる。炭素に対するホウ素の添加がその耐酸化性を高めることができることが示されているが、一般に１２００℃を超える温度が要求される［Ｆｅｒｇｕｓ，Ｊ．ら，Ｃａｒｂｏｎ，３３（４），５３７－５４３（１９９５）を参照されたい］。ホウ酸とポリビニルアルコールとの反応により生成されるポリマーなどの前駆体は炭化ホウ素の生成のための新規の材料源を提供する。Ｍｏｎｄａｌ及びＢａｎｔｈｉａは、近年、このポリマーを４００～８００℃の範囲の温度で焼成することで純粋な炭化ホウ素を生じることを示した［Ｍｏｎｄａｌ，Ｓ．及びＢａｎｔｈｉａ，Ａ．，Ｊ．Ｅｕｒ．Ｃｅｒａｍｉｃ Ｓｏｃ，２５（２－３），２８７－２９１（２００５）を参照されたい］。彼らはこれを、炭化ホウ素を得るためのユニークな低温（４００℃）合成ルートと呼んだ。

【００２７】

変性により炭素担体にＰｔ粒子をより良好に固定することに関する文献中にある先例が示されているので、変性炭素を新規の担体として使用することに別の潜在的な利益がある。Ｔｕｒｎｅｒ及び共同研究者は、最近、ホウ素でドープされた炭素クラスターによる小Ｐｔクラスターの安定化に関するモデル化研究の結果を出版した［たとえば、Ａｃｈａｒｙａ，Ｃ．及びＴｕｒｎｅｒ，Ｃ，Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．Ｂ，１１０，１７７０６－１７７１０（２００６）］。彼らのモデル化研究は、「炭素担体中の置換ホウ素欠陥の存在は金属原子（Ｐｔなど）の吸着エネルギーを増加させる」ことを明らかに示している。このことにより、燃料電池中での操作の間のＰｔ系触媒の安定化を向上させることになるであろう。さらに、この安定化を達成するための炭素に添加されるホウ素の量は比較的少量であり、５～１０質量％の範囲である。ホウ素の量は少量にすることができるので、炭素の高い導電性は維持されるはずである。

【００２８】

本発明において、炭素担持白金触媒における使用が意図されている炭素担体材料は表面炭化物を生成する、すなわち、表面共有結合炭化物を形成するように変性されており、それにより、耐酸化性である保護層を提供することにより炭素腐食を遅らせ、そして炭素担体と白金との間の結合強度を増加させる。変性炭素担持白金触媒の製造は、最初に、炭素担体材料を変性し、表面共有結合炭化物を生成させることにより行った。このことは、溶剤中にカルボシラン前駆体（アリルヒドリドポリカルボシラン）を溶解させ、炭化物前駆体含有溶液を形成することにより行う。その後、カルボシラン前駆体含有溶液を滴下して

炭素担体材料に加える。その後、下記の標準焼成プロセスを用いて、カルボシラン前駆体含有溶液及び炭素担体材料を焼成することにより、表面共有結合炭化物を生成し、炭化物共有結合を含む変性炭素担体を形成する。このことを図１のフローチャートにより示す。

【００２９】

このプロセスは変性炭素担体上で炭化ホウ素共有結合を生成するために行うこともできる。このプロセスは、１．５１ｇのポリビニルアルコールを２１ｍＬの脱イオン水中に溶解させ、そして一定の攪拌とともに８０℃に加熱することにより生成されるマスター溶液を製造することで行った。０．７１ｇのホウ酸を１４ｍＬの脱イオン水中に溶解させることにより第二の溶液を製造した。この第二の溶液も８０℃に加熱した。一定の攪拌とともに、このホウ酸溶液を滴下して、ポリビニルアルコール溶液に添加し、ホウ素含有前駆体を形成した。その後、イソプロパノールをホウ素含有前駆体に添加し、その後、それを徹底的に混合した。このホウ素含有前駆体溶液を、その後、炭素担体材料に滴下して加えた。その後、下記の標準焼成プロセスを用いて、ホウ素含有前駆体溶液及び炭素担体材料を焼成することにより表面共有結合炭化物を生成し、炭化物共有結合を含有する変性炭素担体を形成する。

【００３０】

その後、変性炭素担体材料を白金（Ｐｔ）と組み合わせ、そして活性化変性炭素担持白金触媒を形成するように還元する。Ｐｔは好ましいが、変性炭素担持触媒が下記の１種以上の金属：白金（Ｐｔ）、パラジウム（Ｐｄ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、金（Ａｕ）及び銀（Ａｇ）を含む変性炭素担持金属触媒が含まれる。この炭素担持触媒は、また、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、鉄（Ｆｅ）又はクロム（Ｃｒ）を含む混合金属成分を有することもできる。

【００３１】

白金添加は、エタノール中のクロロ白金酸溶液を、変性炭素担体に滴下して加え、変性炭素担持触媒を形成することにより行われる。次に、変性炭素担持触媒を換気フード内で乾燥する。最後に、変性炭素担持白金触媒を、水素、アンモニア又は一酸化炭素などの気体還元剤、又は、ヒドラジンなどの液体還元剤、又は、ホルムアルデヒドなどの有機物、又は、同様の還元剤などの既知の還元剤を用いて還元し、活性化変性炭素担持白金触媒を形成する。図１のフローチャートを参照されたい。

【００３２】

本発明では、幾つかの前駆体を炭素カソードに添加し、炭化ケイ素又は炭化ホウ素のいずれかの保護層を実証的に形成した。一般に、２つのクラスの変性用前駆体を用いた。１つのクラスはカルボシラン前駆体を用い、そして第二のクラスはホウ酸を用いた－ポリビニルアルコールポリマー前駆体。これらの２つの材料のうち、カルボシラン前駆体は今日までで最も良好な結果を示した。ヒドリドポリカルボシラン、ジメトキシポリカルボシラン及び２，４，６－トリメチル－２，４，６－トリシラヘプタンなどの種々の異なるカルボシラン前駆体を試みたが、アリルヒドリドポリカルボシランを選択した。というのは、その調製条件下で、最も良好なコーティング収率を示したからである。ホウ素変性材料では、ホウ酸－ポリビニルアルコールポリマー前駆体のみを検討した。

【００３３】

本発明は、また、ポリマー電解質燃料電池（ＰＥＦＣ）における使用のための触媒電極を形成するための、上記の変性炭素担持白金触媒の使用も開示する。この燃料電池の製造は、最初に、炭酸プロピレン、イソプロパノール、Ｎａｆｉｏｎ（商標名）（ＤｕＰｏｎｔ）イオノマーの溶液及び変性炭素担持白金触媒からなる「インクスラリー」を製造することにより行われた。徹底的な混合の後に、２つの正方形のＴｅｆｌｏｎ（商標）（ＤｕＰｏｎｔ）被覆マットの中央のマスク化されていない部分にスラリーを均一に添加した。その後、溶剤をマットから蒸発させた。第二の同一のコートを適用した。乾燥後に、これらのマットはメンブレン電極アセンブリ（ＭＥＡ）へと製造する準備ができた。図２のフローチャートを参照されたい。

【００３４】

理論に固執したくはないが、本発明は少なくとも２つの主要なメカニズムにより脱活性化を遅らせるものと信じられる。第一に、耐酸化性である保護層を提供することにより炭素腐食を劇的に遅らせ、第二に、変性炭素はＰｔと担体との結合強度を増加させる－粒子成長及び溶解を遅らせる。原料として水素及び酸素を使用する燃料電池ですべての本試験を行ったが、本発明は直接メタノール燃料電池（ＤＭＦＣ）、リン酸燃料電池（ＰＡＦＣ）又は直接エタノール燃料電池（ＤＥＦＣ）で上手く機能するものと信じられる。

【実施例】

【００３５】

本発明は以下の実施例を考慮することによりさらに明確になるであろう。実施例は本発明の純粋な例示であることが意図される。

【００３６】

材料

カーボンブラック又はカーボンはＶｕｌｃａｎ　ＸＣ－７２であった。それは指示があるときには乾燥されたものである。

特に指示がないかぎり、すべての試薬は市販源から受け取ったまま使用した。

【００３７】

方法

変性炭素を得るための標準焼成手順

炭素の未焼成部分（石英ウールのプラグ上にある）を１．０ｉｎ．外径の石英チューブの中央に配置した。炭素を含有するチューブを垂直チューブファーネス中に入れ、その後、約５分間、約１００ｃｃ／分の窒素でパージした。その後、ガス流を約１０ｃｃ／分の窒素に低下させ、そしてファーネスを室温から８５０℃に１０℃／分で触媒床を加熱するようにプログラムした。８５０℃に到達した後に、触媒床をその温度に２時間維持し、その後、室温に冷却して戻し、そしてサンプルを取り出した。

【００３８】

Ｎａｆｉｏｎ（商標）メンブレン調製

Ｎａｆｉｏｎ（商標）メンブレンを塩化ナトリウム溶液中に入れることによりＮａｆｉｏｎ（商標）メンブレンをナトリウム形態に転化させ、そして約６５℃に加熱し、そしてその温度に１時間維持する。メンブレンを、その後、溶液から除去し、そして乾燥する。使用の直前に、このメンブレンをホルダー中に入れ、その後、７０℃の真空炉中に入れ、そこに１時間維持する。インク被覆マットを、その後、メンブレンの両側に配置し、そして一緒にプレスし、そして２１０℃に加熱する。その後、このアセンブリを室温に冷却する。使用前に、アセンブリを酸浴中に入れ、それをナトリウム形態からプロトン形態に転化させて戻す。最終的に、ガス拡散層をアセンブリに加え、その後、燃料電池試験スタンド中にＭＥＡを配置する。

【００３９】

カルボシラン前駆体からの変性炭素の調製

例１：アリルヒドリドポリカルボシランからの変性炭素の調製

アリルヒドリドポリカルボシラン（０．００１１ｇ）を２．８ｇのトルエン中に溶解させ、溶液を製造した。この溶液を１．０ｇの乾燥カーボンブラックに滴下して加えた。溶剤を換気フード中で約３時間蒸発させ、そしてサンプルを上記の標準条件下で焼成して、変性炭素を形成した。

【００４０】

例２：アリルヒドリドポリカルボシランからの変性炭素の調製

アリルヒドリドポリカルボシラン（０．０５５ｇ：Ｓｔａｒｆｉｒｅ　Ｓｙｓｔｅｍｓ　ＳＭＰ－１０）を１４．０ｇのトルエン中に溶解させ、溶液を形成した。その後、この溶液を５．０ｇの乾燥カーボンブラックに滴下して加えた。溶剤を換気フード中で約３時間蒸発させ、その後、サンプルを上記の標準条件下に焼成し、変性炭素を形成した。

【００４１】

例３：アリルヒドリドポリカルボシランからの変性炭素の調製

溶液を０．１３７ｇのアリルヒドリドポリカルボシランを１４．０ｇのトルエン中に溶解させることにより製造した。この溶液を５．０ｇの乾燥カーボンブラックに滴下して加えた。溶剤を換気フード中で約３時間蒸発させ、その後、サンプルを上記の標準条件下に焼成し、変性炭素を形成した。

【００４２】

例４：アリルヒドリドポリカルボシランからの変性炭素の調製

溶液を０．２３６ｇのアリルヒドリドポリカルボシランを１２．０ｇのトルエン中に溶解させることにより製造した。この溶液を４．４ｇの乾燥カーボンブラックに滴下して加えた。溶剤を換気フード中で約３時間蒸発させ、その後、サンプルを上記の標準条件下に焼成し、変性炭素を形成した。

【００４３】

独立のラボによる例１～４の分光分析は、表１に示すとおりの焼成後の％Ｓｉを示した。

【表１】

表１

例	前駆体の%	%Ｓｉ
１	０．１１	推定０．０５
２	１．１	０．５４
３	２．６	１．０８
４	５．１	２．０２

【００４４】

これらの結果は炭素担体中に取り込まれたＳｉの量を示す。

【００４５】

例５：テトラアリルシランと１，１，４，４－テトラメチル－１，４－ジシラブタンとの反応による超分岐ポリカルボシランの調製

１００ｍＬの丸底フラスコに、テトラアリルシラン（６．１９ｇ、３２．１９ミリモル、３当量のアリル）、１，１，４，４－テトラメチル－１，４－ジシラブタンＨＳｉＭｅ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＳｉＭｅ$_2$Ｈ（３．１４ｇ、２１．４６ミリモル、１当量のＳｉＨ）、無水テトラヒドロフラン（ＴＨＦ、２０ｍＬ）及び１滴の、キシレン中の白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（Ｋａｒｓｔｅｄｔ触媒、２．１～２．４％白金）を装填した。混合物を１６時間還流し、そして無水モノマー及び過剰なＴＨＦを真空中に除去した。残留物をアセトニトリルで洗浄し（５×２０ｍＬ）、そして真空下に１６時間乾燥し、定量的な収量の超分岐ポリカルボシランを黄色のオイルとして提供した（１．７１ｇ）。分離した反応生成物の特性化により下記のスペクトルが提供された。

ＩＲ（ＫＢｒディスク）：ν（ｃｍ$^{-1}$）３０７６（アリル）；

^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ（ｐｐｍ）０（ｓ；ＳｉＣＨ$_3$），０．４１（ｓ；ＳｉＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｓｉ），０．６０－０．７３（ｍ；ＳｉＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$），１．３６－１．４５（ｍ；ＳｉＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$），１．５７－１．６６（ｍ；ＳｉＣＨ$_2$ＣＨ＝ＣＨ$_2$），４．８６－４．９２（ｍ；ＣＨ＝ＣＨ$_2$），５．７８－５．８９（ｍ；ＣＨ＝ＣＨ$_2$）；

^{29}Ｓｉ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：－３．６（Ｓｉ（ＣＨ$_2$）$_3$ＣＨ$_2$ＣＨ＝ＣＨ$_2$），０（Ｓｉ（ＣＨ$_2$）$_4$）；及び

ＳＥＣ（ＴＨＦ）：Ｍｗ＝９０８５，Ｍｎ＝２７１０，多分散＝３．３５。

【００４６】

例６：超分岐ポリカルボシランからの変性炭素の調製

溶液を０．１３７ｇの超分岐ポリカルボシランを１４．０ｇのトルエン中に溶解させることにより調製した。この溶液を５．０ｇの乾燥カーボンブラックに滴下して加えた。溶

剤を換気フード中で約３時間蒸発させ、その後、サンプルを上記の標準条件下に焼成し、変性炭素を形成した。

【００４７】

ホウ素含有前駆体からの変性炭素の調製

例７：マスター溶液Ｉの調製

１．５１ｇのポリビニルアルコール（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）を３１ｍＬの脱イオン水中に溶解させ、そして一定の攪拌を行いながら８０℃に加熱することによりマスター溶液Ｉを調製した。０．７１ｇのホウ酸（Ａｃｒｏｓ　Ｏｒｇａｎｉｃｓ）を１４ｍＬの脱イオン水中に溶解させることにより第二の溶液を調製した。この第二の溶液も８０℃に加熱した。一定の攪拌を行いながら、このホウ酸溶液をポリビニルアルコール溶液に滴下して加えた。このマスター溶液Ｉを、その後、一定の攪拌を行いながらゆっくりと冷却した。

【００４８】

例８：変性炭素６の調製

イソプロパノールの３．４５ｇ部分をマスター溶液Ｉの２．５５ｇ部分に添加した。徹底的に混合した後に、この溶液を２．０ｇの乾燥炭素に添加した。溶剤を換気フード中で一晩蒸発させ、その後、変性炭素を上記の標準条件下に焼成した。ここで、この材料を変性炭素６と呼ぶ。

【００４９】

例９：変性炭素７の調製

イソプロパノールの０．６０ｇ部分をマスター溶液Ｉの５．１ｇ部分に添加した。徹底的に混合した後に、この溶液を２．０ｇの乾燥炭素に添加した。溶剤を換気フード中で一晩蒸発させ、その後、変性炭素を上記の標準条件下に焼成した。ここで、この材料を変性炭素７と呼ぶ。

【００５０】

例１０：変性炭素８の調製

イソプロパノールの０．６０ｇ部分をマスター溶液Ｉの５．１ｇ部分に添加した。徹底的に混合した後に、この溶液を２．０ｇの乾燥炭素に添加した。溶剤を換気フード中で一晩蒸発させ、その後、変性炭素を上記の標準条件下で焼成した。その後、イソプロパノールの０．６０ｇ部分及びマスター溶液Ｉの５．１ｇ部分を用いて、炭素に対して第二の添加を行った。溶剤を換気フード中で一晩蒸発させ、その後、変性炭素を上記の標準条件下に二回目の焼成を行った。ここで、この材料を変性炭素８と呼ぶ。

【００５１】

例１１：マスター溶液ＩＩの調製

３．０ｇのポリビニルアルコール（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）を５０ｍＬの脱イオン水中に溶解させ、そして一定の攪拌を行いながら８０℃に加熱することにより第二のマスター溶液ＩＩを調製した。１．４ｇのホウ酸（Ａｃｒｏｓ　Ｏｒｇａｎｉｃｓ）を２０ｍＬの脱イオン水中に溶解させることにより第二の溶液を調製した。この第二の溶液も８０℃に加熱した。一定の攪拌を行いながら、このホウ酸溶液をポリビニルアルコール溶液に滴下して加えた。この第二のマスター溶液ＩＩを、その後、一定の攪拌を行いながらゆっくりと冷却した。

【００５２】

例１２：変性炭素９の調製

イソプロパノールの２．０ｇ部分をマスター溶液ＩＩの１５．０ｇ部分に添加した。徹底的に混合した後に、この溶液を５．０ｇの乾燥炭素に添加した。溶剤を換気フード中で一晩蒸発させ、その後、変性炭素を上記の標準条件下に焼成した。この手順をあと３回繰り返し、炭素に対する材料の合計で４回の添加を行った。ここで、最終の焼成の後に、この材料を変性炭素９と呼ぶ。

【００５３】

Ｐｔにより活性化された変性炭素の調製

白金（Ｐｔ）を、その後、これらの変性炭素に添加し、そして水素流中で還元することにより活性化した。すべての試験で、活性化後に約２０％Ｐｔ／Ｃの最終配合量を提供するように白金を添加した。各変性炭素について、この手順により触媒を調製した。

【００５４】

変性炭素１、２、３及び５に対して、以下の手順を用いた。

２．８ｇのエタノール中に溶解させた０．６６ｇの$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$（Ａｃｒｏｓ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ）を含む溶液を製造した。この溶液を１．０ｇの変性炭素に滴下して加えた。換気フード中で一晩乾燥した後に、触媒を１．０ｉｎ．外径のパイレックスガラスチューブの中央に入れ、触媒をガラスウールのプラグ上に配置した。その後、触媒を水素流中で還元した。このプロセスは、触媒を含むチューブを約１００ｃｃ／分で約５分間、窒素によりパージすることにより開始する。その後、ガス組成物を、９０％水素＋１０％窒素で約６０ｃｃ／分に変更し、そしてファーネスを室温から２５０℃に１０℃／分で触媒床を加熱するようにプログラムした。２５０℃に到達した後に、触媒床をその温度に2時間維持し、その後、室温に冷却して戻した。これは触媒の活性化した（還元された）形態であり、ここで、触媒１、２及び３である。

【００５５】

０．３３ｇの$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$（Ａｃｒｏｓ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ）を１．４ｇのエタノール中に溶解させたことを除き、変性炭素４の手順と同様であった。この溶液を、その後、０．５ｇの変性炭素４に滴下して加えた。ここで、それは触媒４である。

白金を変性炭素４に添加するために使用した手順をすべてのホウ素変性炭素（６，７，８及び９）にも用い、触媒６，７，８及び９を形成した。

【００５６】

例１４：標準触媒（Ｓｔｄ）の調製

７．７ｇのエタノール中に溶解させた１．５７ｇの$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$（Ａｃｒｏｓ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ）を含む溶液を製造した。この溶液を２．４５ｇの変性炭素に滴下して加えた。活性化手順は、変性炭素触媒上で白金について使用されたのと同一の活性化手順であった。

【００５７】

例１５：ＭＥＡ調製

「デカールトランスファー」法（たとえば、Ｈｏｏｇｅｒｓ，　Ｇｒｅｇｏｒ　ｅｄ．，　Ｆｕｅｌ　Ｃｅｌｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ，　ＣＲＣ　Ｐｒｅｓｓ，　Ｂｏｃａ　Ｒａｔｏｎ，　ｐｐ　４－１８，　２００３）により、試験のためのＭＥＡを製造したが、機能性燃料電池のいかなる製造方法も許容されうる。たとえば、適切なスラリー中の触媒を、メンブレン上に直接的にスプレイするか、又は、触媒をガス分散層に添加し、その後、この層をメンブレンの両側でプレスすることができる。

【００５８】

Ａ．触媒「インク」からトランスファーデカールを調製するために使用される一般手順は下記のとおりである：

テフロン被覆したガラスファイバーマットの正方形片（各辺で３．０ｉｎ．）のマスクを外し、中央の１．０ｉｎ．^{2}部分を用意した。この手順を第二のマットで繰り返した。０．１５ｇの炭酸プロピレン、０．０５ｇのイソプロパノール、０．０３ｇの、Ｎａｆｉｏｎ（商標）イオノマーの１０％溶液、及び、０．０１１ｇの還元２０％Ｐｔ／Ｃ触媒からスラリーを製造した。徹底的に混合した後に、このスラリーを２つのマットの中央のマスクを外した部分に均一に添加した。その後、マットから溶剤を蒸発させた。その後、二回目の同一のコートを適用した。乾燥後に、これらのデカールはＭＥＡを製造する準備ができていた。

【００５９】

Ｂ．Ｎａｆｉｏｎメンブレンのナトリウム形態への転化の手順

Ｎａｆｉｏｎ（１０３５）正方形片（各辺で３．０ｉｎ．）を、塩化ナトリウムの１．０モル溶液を含む浴に入れた。その後、メンブレンを含むこの浴を約６５℃に加熱し、そ

の温度に１時間維持した。その後、メンブレンを溶液から取り出し、そして乾燥した。使用の直前に、このメンブレンをホルダーに入れ、そして７０℃の真空炉中に入れそしてそこに１時間維持した。この真空乾燥したメンブレンはＭＥＡを製造する準備ができていた。

【００６０】

Ｃ．ＭＥＡの調製

真空乾燥したＮａｆｉｏｎ１０３５の片をメンブレンとして用い、その後、１つのインク被覆マットを、インク面を下にしてメンブレン上に配置し、そして第二のマットをインク面を上にして第一のメンブレンの下に配置した。その後、このアセンブリを２つのＶｉｔｏｎ（商標）プレスパッドの間に配置した。その後、この全体のアセンブリを２つの金属板の間に配置し、そして事前に約２１０℃に加熱された液圧プレスに入れた。ゲージが２０００ｐｓｉの読み値となるまで圧力を加え、その後、その条件を１５分間維持した。このアセンブリを、一定圧力を維持しながら約室温に冷却した。圧力を開放した後に、アセンブリをプレスから取り出し、そしてマットをメンブレンから注意深く剥離した。

【００６１】

使用前に、硫酸０．５モル浴中にＭＥＡを入れることにより、アセンブリを酸浴に入れてナトリウム形態からプロトン形態に転化した。ＭＥＡを含む浴を８０℃に加熱し、その温度に１時間維持した。ＭＥＡを脱イオン水で濯ぎ、その後、脱イオン水浴中に入れた。その後、浴を８０℃に加熱し、１時間維持した。ＭＥＡを浴から取り出し、そして乾燥した。ＭＥＡは、これで、Ｆｕｅｌ Ｃｅｌｌ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ， Ｉｎｃ．により製造された試験スタンド中で試験される前に、両面にガス拡散層を追加する準備ができていた。

【００６２】

ＭＥＡ１は触媒１を用いて製造し、そして変性炭素１から出発した。

同様に、ＭＥＡ２は触媒２を用いて製造し、そして変性炭素２から出発した。

同様に、ＭＥＡ９まで続けた。

このように、試験のために用いたＭＥＡプロセスは、一般的に、下記のとおりに記載されうる。

１．炭素を乾燥し又は変性炭素を製造する。

２．Ｐｔ前駆体を変性炭素又は炭素に添加する。

３．水素流中でＰｔ／Ｃを金属に還元する。

４．「インク」スラリー（溶剤＋触媒＋イオノマー）を製造する。

５．２つのＴｅｆｌｏｎ被覆ファイバーグラスマット上にインクを被覆する。

６．Ｎａｆｉｏｎメンブレンをナトリウム形態に転化させる。

７．メンブレンの上に１つのインク被覆マットを配置し（インク面を下に）、そして第二のマットをメンブレンの下に配置する（インク面を上に）。

８．このアセンブリを、加熱された液圧プレス中でプレスする。

９．マットをメンブレンから剥離する（このとき、触媒はメンブレンの前及び後の両面に付着している）。

１０．ナトリウム形態をプロトン形態へと転化させて戻す。

１１．燃料電池試験スタンド中にＭＥＡを配置する前にガス拡散層（ＧＤＬ）を追加する。

この仕上げられた燃料電池は、５層ＭＥＡ（ＧＤＬ－触媒－メンブレン－触媒－ＧＤＬ）と考えられる。

【００６３】

例１６：ＭＥＡ試験

ＭＥＡの２つの重要な特性がある－初期活性及び長期耐久性。試験した幾つかの触媒では、初期活性は所望されるよりも低く、そのため、長期耐久性の研究を行わなかった。ＭＥＡの耐久性を試験するために、下記の表２においてメトリックスを用いて加速応力試験を行った。

【００６４】
【表２】

表２

パラメータ	条件
サイクル	段階変化：0.7Vで30秒、その後、0.9Vで30秒
数	30,000サイクル
サイクル時間	60秒
温度	70℃
相対湿度	80%
燃料／酸化剤	水素／酸素
圧力	電池圧力は変化するが、一般に、約110ｋPa絶対圧
分極曲線	0，1k，5k，10k，15k，20k，25k，30kサイクル後

【００６５】
ＭＥＡを３０秒ごとに高圧から低圧へ交互にスイッチングする多数の電圧変化に付した。５０００回のサイクル後のたびに、サイクルを止め、分極曲線を生成することにより活性測定を行った。活性損失ｖｓ時間を、一定電流密度０．８０アンペア／ｃｍ^{2}で電圧変化を記録することにより測定した。所与のサイクル数の後の活性は、このようにして、ＭＥＡの早期の活性と容易に比較できた。結果を下記の表３に示す。
【００６６】
【表３】

表３

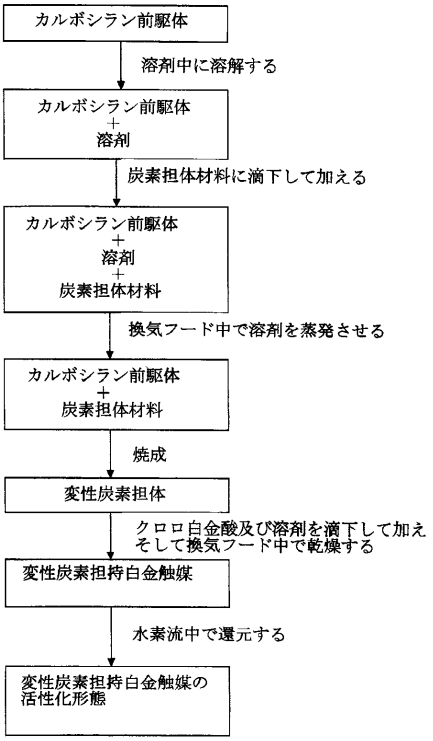
ＭＥＡ	変性剤	活性損失＊
１	Ｓｉ	初期活性がより低い
２	Ｓｉ	5,000サイクル後に17%
３	Ｓｉ	30,000サイクル後に0%
４	Ｓｉ	30,000サイクル後に0%
５	Ｓｉ	30,000サイクル後に0%
６	Ｂ	初期活性がより低い
７	Ｂ	初期活性がより低い
８	Ｂ	初期活性がより低い
９	Ｂ	30,000サイクル後に11%
１０	Ｓｔｄ	5,000サイクル後に44%

*0.80アンペア／cm^{2}の一定電流における時間に伴う電圧の変化

【００６７】
図４は３０，０００回サイクルの後のＭＥＡ３の分極曲線を示す。
これらの変性剤に添加により調製した触媒はＭＥＡの寿命に大きな効果を有することができることが明らかである。特に、カルボシラン前駆体を用いて製造した触媒はＭＥＡの寿命及び安定性を劇的に改良することができる。
【００６８】
本発明をその好ましい実施形態を参照しながら説明してきたが、当業者は、本開示を読みそして理解した際に、上記のとおり又は以下の特許請求されたとおりの発明の範囲及び精神を逸脱することなく適切な変化及び変更がなされてよいことを理解するであろう。

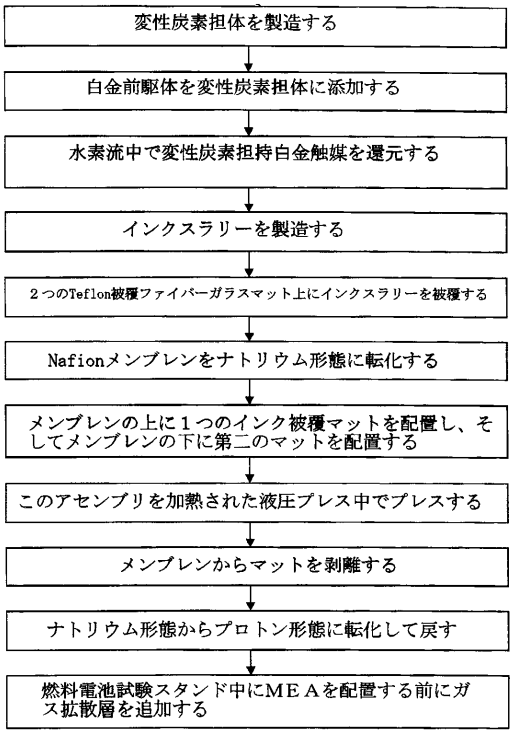
【図１】

図1



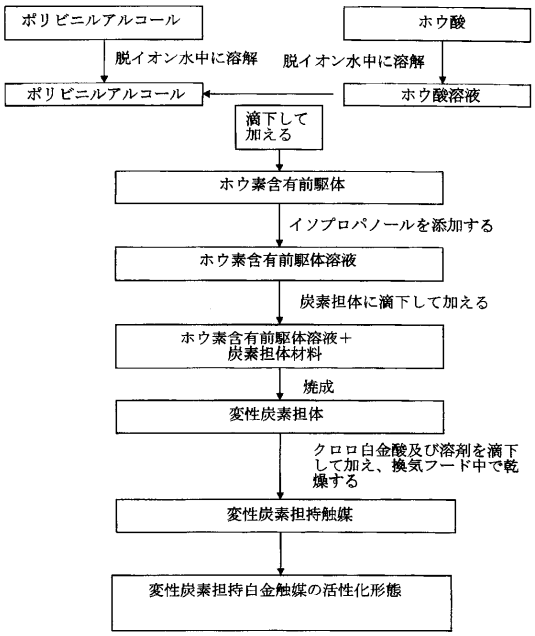
【図２】

図2



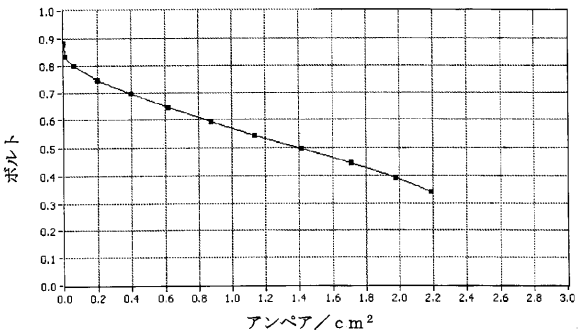
【図３】

図3



【図４】

図4



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 10/59369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(8) - H01M 8/00; B01J 31/00 (2011.01)
USPC - 429/482; 429/523; 502/177; 502/101
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)
USPC – 429/482; 429/523; 502/177; 502/101

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)
PubWEST (USPT, PGPB, JPAB, EPAB); Google (search terms below)
fuel cell, catalyst, platinum, support, carbon black, carbon, silicon carbide, carbide, ceramic, allylhdridopolycarbosilane or polycarbosilane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5,217,821 A (Landsman et al.) 08 Jun 1993 (08.06.1993), entire document especially Abstract, col 3, ln 50-56 and col 3, ln 20-50	1-2, 4-5/(1-3) and 11/(1-2) 6-10 and 12
Y	US 5,178,971 A (Itoh et al.) 12 Jan 1993 (12.01.1993), entire document especially Abstract and col 2, ln 45-50	6
Y	US 5,338,716 A (Triplett et al.) 16 Aug 1994 (16.08.1994), entire document especially Abstract, col 4, ln 10-20,	7-10 an 12
Y	US 6,815,391 A (Xing et al.) 09 Nov 2004 (09.11.2004), entire document especially col 2, ln 40-60, col 3, ln 15-25 and col 5, ln 25-36	7-10 and 12
A	Krawiec, Nanostructured Porous High Surface Area Ceramics for Catalytic Applications, PhD Thesis, The Faculty of Mathematics and Natural Sciences, 2006 August 11, entire document	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 Mar 2011 (23.03.2011)	13 APR 2011
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. 571-273-3201	Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

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(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,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

（特許庁注：以下のものは登録商標）
１．パイレックス
２．テフロン

(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
(74)代理人 100147212
弁理士 小林 直樹
(72)発明者 デニス エー．ヒューカル
アメリカ合衆国，ミシガン ４８６４２，ミッドランド，ウッドビュー パス ６１１３
(72)発明者 クレア ハートマン－トンプソン
アメリカ合衆国，ミシガン ４８６４２，ミッドランド，イースト アッシュマン ６０６

Ｆターム(参考) 4G169 AA01 AA03 AA08 BA08A BA08B BA13B BB02A BB02B BC75A BC75B
BD03A BD03B BD05A BD05B CC32 DA05 FA01 FA02 FB14 FB17
5H018 AA06 AA07 BB01 BB06 BB08 BB12 BB17 EE02 EE03 EE04
EE05 EE08 EE11 EE17
5H026 AA06 AA08