

(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2015-506554
(P2015-506554A)

(43) 公表日 平成27年3月2日(2015.3.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 B	5 H O 1 8
HO 1 M 4/92 (2006.01)	HO 1 M 4/92	5 H O 2 6
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/90 M	
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K	
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)		

(21) 出願番号 特願2014-550351 (P2014-550351)	(71) 出願人 505005049
(86) (22) 出願日 平成24年12月19日 (2012.12.19)	スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日 平成26年6月30日 (2014.6.30)	ズ カンパニー
(86) 国際出願番号 PCT/US2012/070634	アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号 W02013/101595	-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日 平成25年7月4日 (2013.7.4)	フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号 61/581, 351	ム センター
(32) 優先日 平成23年12月29日 (2011.12.29)	(74) 代理人 100099759
(33) 優先権主張国 米国 (US)	弁理士 青木 篤
	(74) 代理人 100077517
	弁理士 石田 敬
	(74) 代理人 100087413
	弁理士 古賀 哲次
	(74) 代理人 100128495
	弁理士 出野 知
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学電池電極

(57) 【要約】

第1の主面（103）及び第2の概ね対向する主面（104）を有するナノ構造触媒担体層（102）を含む電気化学電池電極（100）。第1の面（103）が、第1の面（103）から離れる方向に突出する担体ウィスカ（108）を含むナノ構造要素（106）を含む。担体ウィスカ（108）が、その上に第1のナノスケール電極触媒層（110）を有し、第2の面（104）上の第2のナノスケール電極触媒層（112）は貴金属合金を含む。本明細書に記載の電気化学電池電極（100）は、例えば、燃料電池用の燃料電池触媒電極として有用である。

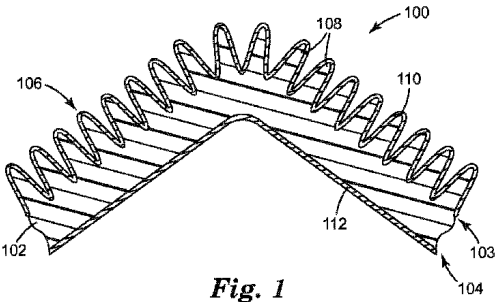


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の主面及び第 2 の概ね対向する主面を有するナノ構造触媒担体層を含む電気化学電池電極であって、前記第 1 の面が、前記第 1 の面から離れる方向に突出する担体ウィスカを含むナノ構造要素を含み、前記担体ウィスカが、その上に第 1 のナノスケール電極触媒層を有し、前記第 2 の面上の第 2 のナノスケール電極触媒層が貴金属合金を含む、電気化学電池電極。

【請求項 2】

前記第 2 のナノスケール電極触媒層の貴金属が、Pt、Ir、Au、Os、Re、Pd、Rh、又はRuの少なくとも 1 つである、請求項 1 に記載の電気化学電池電極。

10

【請求項 3】

前記第 2 の主面上の貴金属合金が、少なくとも 1 種類の金属遷移金属を含む、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の電気化学電池電極。

【請求項 4】

前記第 2 の主面上の貴金属合金が、Ni、Co、Ti、Mn、又はFeの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の電気化学電池電極。

【請求項 5】

前記担体層が 0.3 マイクロメートル～2 マイクロメートルの範囲の平均厚さを有する、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の電気化学電池電極。

【請求項 6】

前記ウィスカが、20 nm～60 nmの範囲の平均断面寸法及び0.3 マイクロメートル～3 マイクロメートルの範囲の平均長さを有する、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の電気化学電池電極。

20

【請求項 7】

前記第 1 及び第 2 のナノスケール電極触媒層が、独立して、0.1 nm～50 nmの範囲の平均平面相当厚を有する、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の電気化学電池電極。

【請求項 8】

前記ナノ構造要素が第 1 の材料を含み、前記第 2 のナノスケール電極触媒層を有する前記第 2 の面も前記第 1 の材料を含む、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の電気化学電池電極。

30

【請求項 9】

前記第 2 の面上の前記第 1 の材料が、10 nm～200 nmの範囲の厚さを有する、請求項 8 に記載の電気化学電池電極。

【請求項 10】

前記第 1 の面に 0 よりも大きい第 1 の Pt 表面積を有する、請求項 8 又は 9 のいずれか一項に記載の電気化学電池電極であって、前記第 1 及び第 2 のナノスケール電極触媒層がそれぞれ Pt を含み総 Pt 含有量を有しており、前記第 1 の面上にちょうどに存在する場合、前記総 Pt 含有量が 0 よりも大きい第 2 の Pt 表面積を有し、前記第 1 の Pt 表面積が前記第 2 の Pt 表面積よりも少なくとも 10 % 大きい、電気化学電池電極。

【請求項 11】

前記第 1 の面に 0 よりも大きい第 1 の Pt 比活性度を有する、請求項 8～10 のいずれか一項に記載の電気化学電池電極であって、前記第 1 及び第 2 のナノスケール電極触媒層がそれぞれ Pt を含み総 Pt 含有量を有しており、前記第 1 の面のみに存在する場合、前記総 Pt 含有量が 0 よりも大きい第 2 の Pt 比活性度を有し、前記第 1 の Pt 比活性度が、前記第 2 の Pt 比活性度よりも少なくとも 10 % 大きい、電気化学電池電極。

40

【請求項 12】

前記第 1 のナノスケール電極触媒層が 0 よりも大きい第 1 の絶対活量を有し、前記第 2 のナノスケール電極触媒層が 0 よりも大きい第 2 の絶対活量を有し、前記第 1 の絶対活量が、前記第 2 の絶対活量よりも少なくとも 10 % 大きい、請求項 8～11 のいずれか一項に記載の電気化学電池電極。

50

【請求項 13】

前記第1のナノスケール電極触媒層が0よりも大きい第1のPt含有量と、0よりも大きい第1のPt表面積とを有し、前記第2のナノスケール電極触媒層が第2のPt含有量と、0よりも大きい第2のPt表面積とを有し、前記第1及び第2のPt表面積の合計が、前記第2のPt表面積よりも少なくとも10%大きい、請求項8又は9のいずれか一項に記載の電気化学電池電極。

【請求項 14】

前記第1のナノスケール電極触媒層が0よりも大きい第1のPt含有量と、0よりも大きい第1のPt比活性度とを有し、前記第2のナノスケール電極触媒層が第2のPt含有量と、0よりも大きい第2のPt比活性度とを有し、前記第1及び第2のPt比活性度の合計が、前記第2のPt比活性度よりも少なくとも10%大きい、請求項8、9、又は13のいずれか一項に記載の電気化学電池電極。

10

【請求項 15】

燃料電池用触媒電極である、請求項1～14のいずれか一項に記載の電気化学電池電極。

【請求項 16】

請求項1～15のいずれか一項に記載の電気化学電池電極を作製する方法であって、

第1の主面及び第2の概ね対向する主面を有するナノ構造触媒担体層を設けることであって、前記第1の面が、前記第1の面から離れる方向に突出する担体ウィスカを含むナノ構造要素を含み、前記担体ウィスカが、その上に第1のナノスケールの電極触媒層を有する、ことと、

20

前記第2の面上に貴金属合金をスパッタリングして、その上に第2のナノスケール電極触媒層を設けることとを含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は2010年12月29日出願の米国特許仮出願第61/581351号の利益を主張し、その開示の全内容を参照により本明細書に援用する。

30

【背景技術】

【0002】

自動車用途のポリマー電解質膜(PEM)燃料電池は、厳格な性能要件、耐久性要件、及びコスト要件を満たす必要がある。触媒系は、燃料電池のコスト特性、性能特性、及び耐久性特性を決定する際に重要な役割を果たす。一般に、燃料電池触媒は、できる限り有効に触媒質量を活用する必要がある。つまり、表面積と質量の比をできるだけ高くしつつ、酸素還元反応(ORR)の比活性度を損なわないように、質量比面積(m^2/g)を増加させる必要がある。触媒の別の機能的性能特性は、燃料電池が、商業上、高電流密度における性能を向上させる必要があることである。更に別の触媒の性能特性は、燃料電池が、商業上、低湿度下の高温(即ち、入口ガスの露点が約60℃未満の場合、動作電池又はスタックの温度が約80℃を超える)で、又は高湿度下の低温(即ち、スタック温度が約50℃未満であり、相対湿度が100%であるか、100%に近い)で高性能を発揮する必要があることである。

40

【0003】

従来の炭素担持触媒は、業界の厳格な性能要件、耐久性要件、及びコスト要件を満たすことができなかった。例えば、従来の炭素担持触媒には、性能損失をもたらす、炭素担体の腐食という問題がある。

【0004】

過去10年ほどにわたって、新しい種類の触媒、即ち、従来の炭素担持触媒の多くの欠点を克服するナノ構造薄膜(NSTF)触媒が開発されてきた。NSTF触媒担体は、典

50

型的には、従来の炭素担持触媒の悩みの種であった炭素腐食のあらゆる側面を排除する、有機結晶質ウィスカである。例示のNSTF触媒は、（従来の炭素担持触媒と同様の）孤立ナノ粒子ではなく、ナノ構造薄膜である、触媒コーティング形態の有機ウィスカ担体上に配向Pt又はPt合金ナノウィスカ（つまり、ウィスカレット（whiskerettes））を含み、NSTF触媒は、酸素還元反応（ORR）について従来の炭素担持触媒よりも10倍高い比活性度を呈することが観察されている。ORRは、典型的には燃料電池反応の動作中に性能を制限する反応である。NSTF触媒の薄膜形態は、高電圧偏位下でのPt腐食に対して向上した耐性を呈することが観察されている。その一方で、早期膜破損をもたらす過酸化物をはるかに低濃度でしか産出しない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

業界には、更に性能の向上した、例えば、より少ない装填量（合計 $<0.15\text{ mg of Pt/cm}^2$ ）で大きい表面積と高い比活性度を有する燃料電池触媒に対する必要性が存在する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

一態様では、本開示は、第1の主面及び第2の概ね対向する主面を有するナノ構造触媒担体層を含む電気化学電池電極について説明し、第1の面が、第1の面から離れる方向に突出する担体ウィスカを含むナノ構造素子を含み、担体ウィスカは、その上に第1のナノスケール電極触媒層を有し、第2の面の第2のナノスケール電極触媒層は、例えば、Pt、Ir、Au、Os、Re、Pd、Rh、又はRuの少なくとも1つ（いくつかの実施形態では、Pt、Ir、又はRuの少なくとも1つ）を含む貴金属合金を含む。貴金属合金組成物は、酸素還元又は酸素発生の少なくとも1つに効果的であるように選択される。

【0007】

いくつかの実施形態では、第2の主面上の貴金属合金はまた、少なくとも1種類の遷移金属（例えば、Ni、Co、Ti、Mn、又はFeの少なくとも1つ）を含む。

【0008】

典型的には、ナノ構造要素及びその上に第2のナノスケール電極触媒層を有する第2の面の両方は、第1の材料（例えば、ペリレンレッド。ナノスケール電極触媒層の場合、典型的には未転化ペリレンレッド）を含む。未転化ペリレンレッドとは、一方の成膜直後の材料相の構造と、もう一方の結晶質ウィスカ相の構造と、の中間形態である材料を指す。

別の態様では、本開示は、本明細書に記載の電気化学電池電極の作製方法について説明し、この方法は、

第1の主面及び第2の概ね対向する主面を有するナノ構造触媒担体層を設けることであって、第1の面が、第1の面から離れる方向に突出する担体ウィスカを含むナノ構造要素を含み、担体ウィスカが、その上に第1のナノスケール電極触媒層を有する、ことと、

第2の面上に貴金属合金（例えば、Pt、Ir、Au、Os、Re、Pd、Rh、又はRuの少なくとも1つ（いくつかの実施形態では、Pt、Ir、又はRuの少なくとも1つ）を含む）をスパッタリングして、その上に第2のナノスケール電極触媒層を設けることと、を含む。いくつかの実施形態では、第2の主面上にスパッタリングされた貴金属合金はまた、少なくとも1種類の遷移金属（例えば、Ni、Co、Ti、Mn、又はFeの少なくとも1つ）を含む。典型的には、ナノ構造要素及びその上に第2のナノスケール電極触媒層を有する第2の面の両方は、第1の材料（例えば、ペリレンレッド。ナノスケール電極触媒層の場合、典型的には未転化ペリレンレッド）を含む。未転化ペリレンレッドとは、一方の成膜直後の材料相の構造と、もう一方の結晶質ウィスカ相がアニールプロセス工程で形成された時点の結晶質ウィスカ相の構造と、の中間形態である材料を指す。

【0009】

本明細書に記載の電気化学電池電極は、例えば、燃料電池、電解槽、又はフロー電池のアノード電極又はカソード電極として有用である。驚くべきことに、 H_2 /空気プロトン

10

20

30

40

50

交換膜燃料電池MEA（膜電極接合体）を備えるカソード電極構造に関する、本明細書に記載の電気化学電池電極の実施形態において、改善された高電流密度性能及び酸素還元の動的メトリクスが観察されている。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本明細書に記載の例示の電気化学電池電極の概略図である。

【図2】例示の燃料電池の概略図である。

【図3A】初期堆積厚がそれぞれ2400オングストローム、3600オングストローム、及び7200オングストロームである有機顔料材料（「PR149」）の堆積及びアニール後のナノ構造触媒担体の断面のSEMデジタル顕微鏡写真である。

【図3B】初期堆積厚がそれぞれ2400オングストローム、3600オングストローム、及び7200オングストロームである有機顔料材料（「PR149」）の堆積及びアニール後のナノ構造触媒担体の断面のSEMデジタル顕微鏡写真である。

【図3C】初期堆積厚がそれぞれ2400オングストローム、3600オングストローム、及び7200オングストロームである有機顔料材料（「PR149」）の堆積及びアニール後のナノ構造触媒担体の断面のSEMデジタル顕微鏡写真である。

【図4】実施例1～7及び比較例A～Dの動電位曲線（PDS）である。

【図5】実施例1～7及び比較例A～Dの動電流曲線（GDS）である。

【図6】90℃における相対湿度に応じた、実施例1～7及び比較例A～Dの動電流電池電圧反応である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

図1には、例示の電気化学電池電極100が示されている。電気化学電池電極100は、第1の主面103及び第2の概して対向する主面104を有するナノ構造触媒担体層102を含む。第1の面103は、第1の面103から離れる方向に突出する担体ウィスカ108を含むナノ構造要素106を含む。担体ウィスカ108は、その上に第1のナノスケール電極触媒層110を有し、第2の面104には、第2のナノスケール電極触媒層112を有する。第2のナノスケール電極触媒層112は、貴金属合金を含む。

【0012】

担体ウィスカは、米国特許第4,812,352号（Debe）、同第5,039,561号（Debe）、同第5,338,430号（Parsonageら）、同第6,136,412号（Spiewakら）、及び同第7,419,741号（Verstromら）に記載される技法など当該技術分野において既知の技法によって設けられてもよく、これらの開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。一般に、担体ウィスカは、例えば、有機材料又は非有機材料の層を基材（例えば、マイクロ構造触媒移動ポリマー）上に（例えば、昇華によって）真空蒸着させてから、熱アニールによってこの材料をナノ構造ウィスカに転化することによって設けられてもよい。典型的には、真空蒸着工程は、約 10^{-3} Torr（0.1パスカル）以下の全圧で実行される。例示のマイクロ構造は、有機顔料C. I. 顔料レッド149（即ち、N, N'-ジ（3,5-キシリル）ペリレン-3,4:9,10-ビス（ジカルボキシイミド））の熱昇華及び真空アニールによって作製される。有機ナノ構造層の作製方法は、例えば、Materials Science and Engineering, A158（1992）, pp. 1～6、J. Vac. Sci. Technol. A, 5（4）, July/August, 1987, pp. 1914～16、J. Vac. Sci. Technol. A, 6,（3）, May/August, 1988, pp. 1907～11、Thin Solid Films, 186, 1990, pp. 327～47、J. Mat. Sci., 25, 1990, pp. 5257～68、Rapidly Quenched Metals, Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, Germany（Sep. 3～7, 1984）, S. Steeb et al., eds., Elsevier Science Publi

10

20

30

40

50

shers B. V., New York, (1985), pp. 1117~24、Photo. Sci. and Eng., 24, (4), July/August, 1980, pp. 211~16、並びに米国特許第4,340,276号(Maffittら)及び同第4,568,598号(Bilkadira)に開示されており、これらの開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。炭素ナノチューブアレイを用いた触媒層の特性は、論文「High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays」、Carbon 42(2004年)191~197頁に開示されている。草のような又は逆立ったケイ素を使用する触媒層の特性は、米国特許出願公開第2004/0048466 A1号(Goreら)に記載されている。 10

【0013】

真空蒸着は、任意の好適な装置内で実行され得る(例えば、米国特許第5,338,430号(Parsonageら)、同第5,879,827号(Debera)、同第5,879,828号(Debera)、同第6,040,077号(Debera)、及び同第6,319,293号(Debera)、並びに米国特許出願公開第2002/0004453 A1号(Haugenら)を参照。これらの開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる)。米国特許第5,338,430号(Parsonageら)の図4Aには、ある例示の装置が概略的に示され、付随するテキストで説明されている。ここでは、基材がドラム上に取り付けられ、次いで、このドラムは、有機前駆体(例えば、未転化ペリレンレッド顔料)をナノ構造ウィスカに堆積させるための昇華源又は蒸発源上で回転する。 20

【0014】

典型的には、堆積される未転化ペリレンレッド顔料の公称厚さは、約50nm~800nmの範囲である。典型的には、ウィスカは、20nm~60nmの範囲の平均断面寸法及び0.3マイクロメートル~3マイクロメートルの範囲の平均長さを有する。

【0015】

いくつかの実施形態では、ウィスカは裏材に取り付けられている。例示の裏材には、ポリイミド、ナイロン、金属箔、又は未転化ペリレンレッドの最高300℃の熱アニール温度、若しくは記載の他の方法によって担体ナノ構造を生成するために必要な最高温度に耐え得る他の材料が挙げられる。 30

【0016】

いくつかの実施形態では、第2の面上の第1の材料は、10nm~200nm(いくつかの実施形態では、25nm~175nm)の範囲の厚さを有する。

【0017】

いくつかの実施形態では、裏材は、25マイクロメートル~125マイクロメートルの範囲の平均厚さを有する。

【0018】

いくつかの実施形態では、裏材は、その表面の少なくとも1つの上にマイクロ構造を有する。いくつかの実施形態では、マイクロ構造は、ナノ構造ウィスカの平均寸法の少なくとも3倍(いくつかの実施形態では、少なくとも4倍、5倍、10倍、又はそれ以上)の実質的に均一の形状及び寸法の機構で構成される。マイクロ構造の形状は、例えば、V型の溝部と頂部(例えば、参照することにより本明細書に組み込まれる、米国特許第6,136,412号(Spiewakら))又はピラミッド(例えば、参照することにより本明細書に組み込まれる、米国特許第7,901,829号(Debera))であり得る。いくつかの実施形態では、マイクロ構造の機構の一部は、31個のV型溝頂部ごとに、その両側の頂部よりも25%、又は50%、又は更には100%高いなど周期的にマイクロ構造頂部の平均又は大部分の上方に延出する。いくつかの実施形態では、マイクロ構造頂部の大部分の上方に延出するこの機構の一部は、最大10%(いくつかの実施形態では、最大3%、2%、又は更には最大1%)であり得る。たまに高いマイクロ構造機構を用いると、ローター 40 50

ロールコーティング作業中にコーティングされた基材がロール表面を移動する際の、均一に小さいマイクロ構造頂部の保護に役立ち得る。たまに存在する高い機構は、小さいマイクロ構造の頂部よりもロール表面に接触するため、ナノ構造材料、つまりウィスカが擦り切れる可能性がかなり低くなる。このような構造でなければ、ナノ構造材料、つまりウィスカは、基材でのコーティングプロセスが進行するにつれて乱されるであろう。いくつかの実施形態では、マイクロ構造機構は、膜電極接合体(MEA)の作製時に触媒の移動先となる膜の厚さの半分よりも実質的に小さい。これは、触媒移動プロセス中に、高いマイクロ構造機構が、膜の反対側で電極を重ね得る膜を貫通しないようにするためである。いくつかの実施形態では、最も高いマイクロ構造機構は、膜厚の $1/3$ 又は $1/4$ 未満である。最薄のイオン交換膜(例えば、約 $10\sim15$ マイクロメートル厚)の場合、約 $3\sim4.5$ マイクロメートルを超えない高さのマイクロ構造機構を備える基材を有することが望ましいであろう。いくつかの実施形態では、V型又は他のマイクロ構造機構の面の傾斜、つまり隣接する機構間の夾角は、積層移動プロセス中の触媒移動を容易にするために約 90° であることが望ましい場合があり、基材の裏材の平坦な幾何学的表面に対して、マイクロ構造層の2の平方根(1.414)の表面積によってもたらされる電極の表面積の利得を有する。

【0019】

いくつかの実施形態では、第1のナノスケール電極触媒層は、ナノ構造ウィスカ上に直接コーティングされているが、他の実施形態では、所望の触媒特性を付与し、導電性及び機械的特性(例えば、ナノ構造層を含むナノ構造の強化及び/又は保護)並びに低蒸気圧特性も付与する機能層などの中間層(典型的には、コンフォーマル層)が存在してもよい。中間層はまた、以降の交互層の堆積方法及び結晶形態の発達方法に影響を及ぼす核形成部位をもたらしてもよい。

【0020】

いくつかの実施形態では、中間層は、ポリマー材料など無機材料又は有機材料を含む。例示の有機材料には、導電性ポリマー(例えば、ポリアセチレン)、ポリ-p-キシリレン由来のポリマー、及び自己組織化層を形成できる材料が挙げられる。典型的には、中間層の厚さは、約 $0.2\sim50$ nmの範囲である。中間層は、米国特許第4,812,352号(Debe)及び同第5,039,561号(Debe)に記載の技法など従来の技法を使用してナノ構造ウィスカ上に堆積させてもよく、これらの開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。通常、中間層を設けるために使用されるいずれの方法も、機械的力によってナノ構造ウィスカを乱さないことが望ましい。例示の方法には、蒸気相蒸着(例えば、真空蒸発、スパッタリング(イオンスパッタリングなど)、陰極アーク蒸着、蒸気凝縮、真空昇華、物理的蒸気輸送、化学的蒸気輸送、有機金属化学気相成長、原子層蒸着、及びイオンビームアシスト蒸着)ソリューションコーティング又は分散コーティング(例えば、ディップコーティング、スプレーコーティング、スピンコーティング、注入コーティング(即ち、表面に液体を注ぎ、液体がナノ構造ウィスカ上を流れ、溶剤を除去できる)、浸漬コーティング(即ち、層が溶液から分子、又は分散系からコロイド若しくは他の分散した粒子を吸収できるように十分な時間、ナノ構造ウィスカを溶液に浸漬させる)、並びに電気めっき及び無電解めっきなどの電着が挙げられる。いくつかの実施形態では、中間層は、触媒金属、合金、それらの酸化物又は窒化物である。更なる詳細は、例えば、米国特許第7,790,304号(Hendricksら)に見ることができ、この開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。

【0021】

一般に、電極触媒層は、例えば、米国特許第5,879,827号(Debera)、同第6,040,077号(Debera)、及び同第7,419,741号(Vernstromら)に記載される、化学蒸着(CVD)法及び物理蒸着(PVD)法など本明細書に記載の例示の方法のいずれかによって、適用可能な表面に堆積でき、これらの開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。例示のPVD法には、マグネトロンスパッタ蒸着、プラズマ蒸着、蒸発、及び昇華蒸着が挙げられる。

【0022】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態では、第1の電極触媒層は、貴金属（例えば、Pt、Ir、Au、Os、Re、Pd、Rh、又はRuの少なくとも1つ）、非貴金属（例えば、遷移金属（例えば、Ni、Co、及びFe））、又はその合金の少なくとも1つを含む。第1の電極触媒層は、典型的には、スパッタリングによって設けられる。1つの例示の白金合金、白金ニッケル、及びそれを堆積させる方法は、例えば、国際出願PCT/US2011/033949号（2011年4月26日出願）に記載されており、この開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。例示の白金ニッケル合金には、 $Pt_{1-x}Ni_x$ が挙げられ、式中、 x は、0.5～0.8原子の範囲である。例示の三元貴金属及びその堆積方法は、例えば、米国特許出願公開第2007-0082814号（2005年10月12日出願）に記載されており、この開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。所望により、第1の電極触媒層は、貴金属、非貴金属、及びこれらの組み合わせの多層を含んでもよい。例示のこれを蒸着させる多層法は、例えば、米国特許出願第61/545409号（2011年10月11日出願）に記載されており、この開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。酸素発生反応に良好な活性を示す電極触媒には、Pt、Ir、及びRuを含む触媒が挙げられる。

10

【0023】

いくつかの実施形態では、第2の電極触媒層の貴金属合金は、例えば、Pt、Ir、Au、Os、Re、Pd、Rh、又はRuの少なくとも1つ（いくつかの実施形態では、Pt、Ir、又はRuの少なくとも1つ）を含む。いくつかの実施形態では、第2の主面上の貴金属合金はまた、少なくとも1種類の遷移金属（例えば、Ni、Co、Ti、Mn、又はFeの少なくとも1つ）を含む。

20

【0024】

第2の電極触媒層は、マグネトロンスパッタ蒸着による物理蒸着など第1の電極触媒層を設けるための上記の技法によって設けられてもよい。

【0025】

いくつかの実施形態では、第1及び第2の電極触媒層は同一材料であり（即ち、同一組成を有する）、他の実施形態では、これらは異なっている。いくつかの実施形態では、第2の主面上の貴金属合金は、Ptと、少なくとも1種類の他の異なる金属（例えば、Ni、Co、Ti、Mn、又はFeの少なくとも1つ）と、を含む。いくつかの実施形態では、白金と第2の主面上の貴金属合金に含まれるすべての他の金属の合計との原子%は、1

30

【0026】

いくつかの実施形態では、第1及び第2のナノスケールの電極触媒層は、独立して、0.1nm～50nmの範囲の平均平面相当厚を有する。「平面相当厚」は、不均一に分布され得る、及び表面が不均一面であり得る、表面に分布された層（例えば、地表全体に分布した雪の層、又は真空蒸着のプロセスで分布した原子の層など）に関して、層の全質量が表面と同一の突出した面積に及ぶ平面上に均一に広がっていると仮定して計算される厚さを意味する（不均一な特徴及びコンポリューションを無視した場合、表面によって覆われる突出した面積は表面の全表面積以下であることに注意する）。

【0027】

いくつかの実施形態では、第1及び第2のナノスケール電極触媒層は、独立して、最大0.5mg/cm²（いくつかの実施形態では、最大0.25、又は更には最大0.1mg/cm²）の触媒金属を含む。いくつかの実施形態では、ナノスケール電極触媒層は、0.15mg/cm²のPtを含み、0.05mg/cm²のPtがアノード上に、0.10mg/cm²のPtがカソード上に分配される。

40

【0028】

所望により、第1及び第2のナノスケール電極触媒層の少なくとも1つは、例えば、国際公開第2011/139705号（2011年11月10日公開）に記載のようにアニールされてもよく、この開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。アニールの例示の方法は、走査型レーザーによるものである。

50

【0029】

いくつかの実施形態では、第1及び第2の両面にPtを有する、本明細書に記載の電気化学電池電極は、第1の面に0よりも大きい第1のPt表面積を有し、第1及び第2のナノスケール電極触媒層は、それぞれPtを含み総Pt含有量を有しており、第1の面のみに存在する場合、総Pt含有量は0よりも大きい第2のPt表面積を有し、第1のPt表面積は、第2のPt表面積よりも少なくとも10（いくつかの実施形態では、少なくとも15、20、又は更には25）%大きい。

【0030】

いくつかの実施形態では、第1及び第2の両面にPtを有する、本明細書に記載の電気化学電池電極は、それぞれPtを含み、第1の面に0よりも大きい第1のPt比活性度を有し、第1及び第2のナノスケール電極触媒層は、総Pt含有量を有しており、第1の面のみに存在する場合、総Pt含有量は0よりも大きい第2のPt比活性度を有し、第1のPt比活性度は、第2のPt比活性度よりも少なくとも10（いくつかの実施形態では、少なくとも15、20、又は更には25）%大きい。

10

【0031】

いくつかの実施形態では、第1及び第2の両面上にPtを有する、本明細書に記載の電気化学電池電極は、第1のナノスケールの電極触媒層が0よりも大きい第1の絶対活量を有し、第2のナノスケール電極触媒層が0よりも大きい第2の絶対活量を有し、第1の絶対活量は、第2の絶対活量よりも少なくとも10（いくつかの実施形態では、少なくとも15、20、又は更には25）%大きい。

20

【0032】

いくつかの実施形態では、第1及び第2の両面上にPtを有する、本明細書に記載の電気化学電池電極は、第1のナノスケール電極触媒層が0よりも大きい第1のPt含有量と、0よりも大きい第1のPt表面積を有し、第2のナノスケール電極触媒層が第2のPt含有量を有し、0よりも大きい第2のPt表面積を有し、第1及び第2のPt表面積の合計は、第2のPt表面積よりも少なくとも10（いくつかの実施形態では、少なくとも15、20、又は更には25）%大きい。

【0033】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載の電気化学電池電極は第1及び第2の両面上にPtを有し、第1のナノスケール電極触媒層が0よりも大きい第1のPt含有量と、0よりも大きい第1のPt比活性度とを有し、第2のナノスケール電極触媒層が第2のPt含有量と、0よりも大きい第2のPt比活性度とを有し、第1及び第2のPt比活性度の合計は、第2のPt比活性度よりも少なくとも10（いくつかの実施形態では、少なくとも15、20、又は更には25）%大きい。

30

【0034】

本明細書に記載の電気化学電池電極は、例えば、燃料電池、電解槽、又はフロー電池のアノード電極又はカソード電極として有用である。

【0035】

図2には、例示の燃料電池が示されている。図2に示される電池10は、第1の流体輸送層（FTL）12と、隣接するアノード14と、を含む。アノード14に隣接するのは、電解質膜16である。カソード18は電解質膜16に隣接して位置しており、第2の流体輸送層19はカソード18に隣接して位置している。FTL 12及び19は、ディフューザ／集電体（DCC）又はガス拡散層（GDL）と呼ばれることもある。動作中、水素が電池10のアノード部分に導入され、第1の流体輸送層12を通過し、アノード14を横切る。アノード14において、水素燃料は、水素イオン（ H^+ ）と電子（ e^- ）とに分けられる。

40

【0036】

電解質膜16は、水素イオン、つまり陽子のみに電解質膜16を通過させて、燃料電池10のカソード部分に到達させる。電子は電解質膜16を通過できないが、電流の形態で外部電気回路を流れることができる。この電流は、電動モーターなどの電気負荷17に給

50

電することができ、充電式電池などのエネルギー蓄積装置へと方向付けられることもできる。

【0037】

本明細書に記載の触媒電極は、米国特許第5,879,827号(Debera)及び同第5,879,828号(Debera)などに記載の燃料電池に組み込まれた触媒コーティングされた膜(CCM)又は膜電極接合体(MEA)の製造に使用され、これらの開示は、参照することにより、本明細書に組み込まれる。

【0038】

MEAは、燃料電池で使用されてもよい。MEAは、水素燃料電池のようなプロトン交換膜燃料電池の中心要素である。燃料電池は、水素などの燃料の触媒電気化学的酸化及び酸素などの酸化剤の還元によって、使用可能な電気を発生させる電気化学電池である。典型的なMEAは、固体電解質として機能するポリマー電解質膜(PEM)(イオン導電膜(ICM)としても既知である)を含む。PEMの一方の面はアノード電極層と接触し、反対側の面はカソード電極層と接触する。典型的な使用では、プロトンが、水素酸化を介してアノードにおいて形成され、PEMをわたってカソードに輸送されて酸素と反応し、電極を接続する外部回路内に電流を流す。各電極層は、典型的には白金金属を含む電気化学触媒を含む。PEMは、反応ガス間に、耐久性のある無孔の非導電性機械的障壁を形成するが、それでもやはりH⁺イオン及び水を容易に通過させる。ガス拡散層(GDL)が、アノード及びカソード電極材料の間を行き来するガス輸送を促進して、電流を伝導する。GDLは、多孔質及び導電性の両方であり、典型的には炭素繊維から構成される。またGDLは、流体輸送層(FTL)又は拡散体/集電体(DCC)と呼ばれる場合もある。いくつかの実施形態では、アノード及びカソード電極層をGDLに適用し、結果として生じる触媒コーティングされたGDLでPEMを挟んで、5層MEAを形成する。5層MEAの5層は、アノードGDL、アノード電極層、PEM、カソード電極層、及びカソードGDLの順である。他の実施形態では、アノード及びカソード電極層をPEMのいずれの側にも適用し、結果として生じる触媒コーティングされた膜(CCM)を2つのGDL間に挟んで、5層MEAを形成する。

【0039】

本明細書に記載のCCM又はMEAで使用されるPEMは、任意の好適なポリマー電解質を含んでもよい。例示の有用なポリマー電解質は、典型的に共通の骨格鎖に結合するアニオン性官能基を持ち、これは、典型的にスルホン酸基であるが、カルボン酸基、イミド基、アミド基、又は他の酸性官能基を含んでもよい。例示の有用なポリマー電解質は、典型的には、高度にフッ素化されており、最も典型的にはペルフルオロ化されている。例示の有用な電解質には、テトラフルオロエチレンのコポリマー、及び少なくとも1つのフッ素化された、酸官能性モノマーが挙げられる。典型的なポリマー電極には、「NAFION」という商品名でDuPont Chemicals(Wilmington, DE)から入手可能なもの、「FLEMION」という商品名でAsahi Glass Co., Ltd.(Tokyo, Japan)から入手可能なものが挙げられる。ポリマー電極は、米国特許第6,624,328号(Guerra)及び同第7,348,088号(Hamrockら)、並びに米国特許出願公開第2004/0116742号(Guerra)に記載のテトラフルオロエチレン(TFE)及びFSO₂-CF₂CF₂CF₂-O-CF=CF₂のコポリマーであってもよく、これらの開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。ポリマーは、典型的には、最大1200(いくつかの実施形態では、最大1100、1000、900、800、700、又は更には最大600)の当量(EW)を有する。

【0040】

ポリマーは、任意の好適な方法により膜に形成することができる。ポリマーは、典型的には、懸濁液からキャストされる。バーコーティング、スプレーコーティング、スリットコーティング、はけ塗りなど任意の好適なキャスト法を使用することができる。あるいは、膜は、純粋なポリマーから押出成形のような溶融プロセスにより形成して

もよい。形成後、膜は、典型的には少なくとも120℃（いくつかの実施形態では、少なくとも130℃、150℃、又はそれ以上）の温度でアニールしてもよい。膜は、典型的には最大50マイクロメートル（いくつかの実施形態では、最大40マイクロメートル、30マイクロメートル、15マイクロメートル、20マイクロメートル、又は更には最大15マイクロメートル）の厚さを有する。

【0041】

MEAの製造では、GDLをCCMのいずれかの側面に適用することができる。GDLを任意の適切な手段で適用してもよい。好適なGDLには、使用する電極電位において安定なGDLが挙げられる。典型的には、カソードGDLは、織布又は不織布炭素繊維構造の炭素繊維構造である。例示の炭素繊維構造には、例えば、Toray (Japan) (商品名「TORAY」、炭素紙)、Spectracorb (Lawrence, MA) (「SPECTRACARB」、炭素紙)、(St. Louis, MO) (「ZOLTEK」、炭素布)、並びにMitibushi Rayon Co (Japan)、Freudenberg (Germany)、及びBallard (Vancouver, Canada) から入手可能なものが挙げられる。GDLには、様々な材料をコーティング又は含浸させてもよく、炭素粒子コーティング、親水性化処理、及び疎水化処理、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) によるコーティングが挙げられる。

【0042】

使用する際、本明細書に記載のMEAは、典型的には、分配プレートとして既知の、またバイポーラプレート (BPP) 又はモノポーラプレートとしても既知の2枚の剛性プレートの間に挟む。GDLと同様に、分配プレートは導電性であって、配置される電極GDLの電位において安定でなくてはならない。分配プレートは、典型的には、炭素複合材、金属、又はめっき金属などの材料で作製される。分配プレートは、反応物質又は製品流体を、典型的には、MEAに面する表面に刻まれたか、フライス処理されたか、成型されたか、又は型打ちされた1つ以上の流体伝達チャンネルを介してMEA電極表面に、又はMEA電極表面から分配する。これらのチャンネルは、流動フィールド (flow field) と呼ばれることもある。分配プレートは、スタック内の2つの連続したMEAとの間で流体を分配してもよく、片面は空気つまり酸素を第1のMEAのカソードへと移動させ、もう一方の面は、水素を次のMEAのアノードへと移動させるため、用語「バイポーラプレート」が使用される。スタック構造では、バイポーラプレートは、多くの場合、冷却流体を運ぶための内部チャンネルを有しており、隣接しているMEAの電極での電気化学プロセスによって生成される過剰な熱を除去する。あるいは、分配プレートは、片面のみにチャンネルを有して、その面のMEAの間のみで流体を分配してもよい。この場合、「モノポーラプレート」と呼ばれる。当該技術分野において使用される用語「バイポーラプレート」は、通常、モノポーラプレートも包含する。典型的な燃料電池スタックは、バイポーラプレートと交互にスタックされた複数のMEAを含む。

【0043】

例示的な実施形態

1. 第1の主面及び第2の概ね対向する主面を有するナノ構造触媒担体層を含む電気化学電池電極であって、第1の面が、第1の面から離れる方向に突出する担体ウィスカを含むナノ構造要素を含み、担体ウィスカが、その上に第1のナノスケール電極触媒層を有し、第2の面上の第2のナノスケール電極触媒層が貴金属合金を含む、電気化学電池電極。

2. 第2のナノスケール電極触媒層の貴金属が、Pt、Ir、Au、Os、Re、Pd、Rh、又はRuの少なくとも1つ（いくつかの実施形態では、Pt、Ir、又はRuの少なくとも1つ）である、実施形態1に記載の電気化学電池電極。

3. 第2の主面上の貴金属合金が、少なくとも1種類の金属遷移金属を含む、実施形態1又は2のいずれか1つに記載の電気化学電池電極。

4. 第2の主面上の貴金属合金が、Ni、Co、Ti、Mn、又はFeの少なくとも1つを含む、実施形態1又は2のいずれか1つに記載の電気化学電池電極。

5. 第2の主面上の貴金属合金が、Ptと、少なくとも1種類の他の異なる金属と、を

含む、実施形態 1 に記載の電気化学電池電極。

6. 白金と第 2 の主面上の貴金属合金に含まれるすべての他の金属の合計との原子 % が 1 : 20 ~ 95 : 100 である、実施形態 5 に記載の電気化学電池電極。

7. 前記第 1 の電極触媒層が貴金属又はその合金の少なくとも 1 つを含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

8. 第 1 の電極触媒層の貴金属が、Pt、Ir、Au、Os、Re、Pd、Rh、又は Ru の少なくとも 1 つである、実施形態 7 に記載の電気化学電池電極。

9. 第 1 及び第 2 の電極触媒層の材料が同一である、実施形態 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

10. 第 1 及び第 2 の電極触媒層の材料が異なる、実施形態 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

11. 担体層が 0.3 マイクロメートル ~ 2 マイクロメートルの範囲の平均厚さを有する、実施形態 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

12. ウィスカが、20 nm ~ 60 nm の範囲の平均断面寸法及び 0.3 マイクロメートル ~ 3 マイクロメートルの範囲の平均長さを有する、実施形態 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

13. 第 1 及び第 2 のナノスケール電極触媒層が、独立して、0.1 nm ~ 50 nm の範囲の平均平面相当厚を有する、実施形態 1 ~ 12 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

14. ウィスカが未転化ペリレンレッドを含む、実施形態 1 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

15. ナノ構造要素が第 1 の材料を含み、第 2 のナノスケール電極触媒層を有する第 2 の面も第 1 の材料を含む、実施形態 1 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

16. 第 1 の材料がペリレンレッドである、実施形態 1 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

17. 第 2 の面上のペリレンレッドが未転化ペリレンレッドである、実施形態 16 に記載の電気化学電池電極。

18. 第 2 の面上の第 1 の材料が、10 nm ~ 200 nm (いくつかの実施形態では、25 nm ~ 175 nm) の範囲の厚さを有する、実施形態 15 ~ 17 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

19. 第 1 の面に 0 よりも大きい第 1 の Pt 表面積を有する、実施形態 15 ~ 18 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極であって、第 1 及び第 2 のナノスケール電極触媒層が、それぞれ Pt を含み総 Pt 含有量を有しており、第 1 の面のみに存在する場合、総 Pt 含有量が 0 よりも大きい第 2 の Pt 表面積を有し、第 1 の Pt 表面積が、第 2 の Pt 表面積よりも少なくとも 10 (いくつかの実施形態では、少なくとも 15、20、又は更には 25) % 大きい、電気化学電池電極。

20. 第 1 の面に 0 よりも大きい第 1 の Pt 比活性度を有する、実施形態 15 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極であって、第 1 及び第 2 のナノスケール電極触媒層が、それぞれ Pt を含み総 Pt 含有量を有しており、第 1 の面のみに存在する場合、総 Pt 含有量が 0 よりも大きい第 2 の Pt 比活性度を有し、第 1 の Pt 比活性度が、第 2 の Pt 比活性度よりも少なくとも 10 (いくつかの実施形態では、少なくとも 15、20、又は更には 25) % 大きい、電気化学電池電極。

21. 第 1 のナノスケール電極触媒層が 0 よりも大きい第 1 の絶対活量を有し、第 2 のナノスケール電極触媒層が 0 よりも大きい第 2 の絶対活量を有し、第 1 の絶対活量が、第 2 の絶対活量よりも少なくとも 10 (いくつかの実施形態では、少なくとも 15、20、又は更には 25) % 大きい、実施形態 15 ~ 20 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

22. 第 1 のナノスケール電極触媒層が 0 よりも大きい第 1 の Pt 含有量と、0 よりも大きい第 1 の Pt 表面積とを有し、第 2 のナノスケール電極触媒層が第 2 の Pt 含有量と、0 よりも大きい第 2 の Pt 表面積とを有し、第 1 及び第 2 の Pt 表面積の合計が、第 2

10

20

30

40

50

の Pt 表面積よりも少なくとも 10（いくつかの実施形態では、少なくとも 15、20、又は更には 25）% 大きい、実施形態 15～18 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

23. 第 1 のナノスケール電極触媒層が 0 よりも大きい第 1 の Pt 含有量と、0 よりも大きい第 1 の Pt 比活性度とを有し、第 2 のナノスケール電極触媒層が第 2 の Pt 含有量と、0 よりも大きい第 2 の Pt 比活性度とを有し、第 1 及び第 2 の Pt 比活性度の合計が、第 2 の Pt 比活性度よりも少なくとも 10（いくつかの実施形態では、少なくとも 15、20、又は更には 25）% 大きい、実施形態 15～18 又は 22 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

24. 燃料電池用触媒電極である、実施形態 1～23 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極。

25. 触媒がアノード触媒である、実施形態 24 に記載の電気化学電池電極。

26. 触媒がカソード触媒である、実施形態 24 に記載の電気化学電池電極。

27. 実施形態 1～26 のいずれか 1 つに記載の電気化学電池電極を作製する方法であって、

第 1 の主面及び第 2 の概ね対向する主面を有するナノ構造触媒担体層を設けることであって、第 1 の面が、第 1 の面から離れる方向に突出する担体ウィスカを含むナノ構造要素を含み、担体ウィスカが、その上に第 1 のナノスケールの電極触媒層を有する、ことと、

第 2 の面上に貴金属合金をスパッタリングして、その上に第 2 のナノスケール電極触媒層を設けることとを含む、方法。

【0044】

本発明の利点及び実施形態は、以下の実施例により更に例示されるが、これらの実施例に列挙したその特定の材料及び量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を過度に限定すると解釈されるべきではない。すべての部及びパーセンテージは、特に記載されていない限り、重量に基づく。

【実施例】

【0045】

ナノ構造触媒担体の一般的な調製方法

ポリイミド薄膜として入手したロール品ウェブ（商品名「KAPTON」で E. I. du Pont de Nemours (Wilmington, DE) から入手）を基材として使用し、その上に顔料材料（C. I. 顔料レッド 149、「PR149」とも呼ばれ、Clariant (Charlotte, NC) から入手）を堆積させた。ポリイミド薄膜の主面は、6 マイクロメートル間隔で約 3 マイクロメートルの高さの頂部を備える V 型機構を有した。この基材をマイクロ構造触媒移動基材（MCTS）と呼ぶ。

【0046】

DC マグネトロン平面スパッタリングターゲット及び典型的な Ar バックグラウンド圧力及び所望のウェブ速度でポリイミド薄膜ウェブがターゲット下を 1 回通過すると Cr が堆積するのに十分な当業者に既知のターゲット出力を使用して、ポリイミド薄膜の主面上に公称 100 nm 厚の Cr 層をスパッタリングによって堆積させた。次いで、Cr でコーティングしたポリイミド薄膜ウェブに顔料材料（「PR149」）を含む昇華源の上を通過させた。1 回の通過で所望の量の顔料材料（「PR149」）（例えば、 0.022 mg/cm^2 ）（約 220 nm 厚の層）を堆積させるために十分な蒸気圧を生じさせるために、顔料材料（「PR149」）を約 500 °C の制御温度に加熱した。ウェブ上の顔料材料（「PR149」）の厚さは、昇華源又はウェブ速度のいずれかを変化させることによって制御した。昇華の質量又は厚さ堆積速度は、薄膜の厚さに敏感な光学的方法又は質量に敏感な水晶発振器など当業者に既知の任意の好適な方法で測定できる。

【0047】

次いで、参照することにより本明細書に組み込まれる米国特許第 5,039,561 号（Debe）及び同第 4,812,352 号（Debe）に記載のように、熱アニールによって顔料材料（「PR149」）コーティングをナノ構造薄膜（ウィスカを含む）に転

化した。これは、平均長0.6マイクロメートルで走査電子顕微鏡（SEM）によって測定した場合、NSTF層が1平方マイクロメートルあたり68ウィスカの平均面積数密度を有するように、所望のウェブ速度で顔料材料（「PR149」）の成膜直後の層を配向結晶質ウィスカを含むナノ構造薄膜（NSTF）に転化するのに十分な温度分布を有する真空中に、顔料材料（「PR149」）でコーティングされたウェブを通過させることによって行った。顔料材料（「PR149」）の厚さは、下記の実施例で指定するように様々であった。すべてのサンプルは、同一のウェブ速度でアニール段階を経た。

【0048】

図3A～3Cは、初期厚がそれぞれ2400オングストローム、3600オングストローム、及び7200オングストロームの顔料材料（「PR149」）層のアニール後にMCTSで成長した様々なNSTFウィスカのSEM断面画像を示している。熱アニールによって配向結晶質ウィスカに転化された顔料材料（「PR149」）の開始時厚さが示されており、下記の対応の実施例にも記載されている。図3A～3Cは、アニール後の顔料材料（「PR149」）層の残りの未転化部分も示している。すべてのサンプルは、5フィート/分（1.5メートル/分）の同一速度で同一温度に設定したアニール炉を通過させてアニールした。

【0049】

図3A～3Cにおいて、残りの顔料材料（「PR149」）の多孔質層は、プリフォームペリレン又は未転化ペリレンで構成される。所定のアニール時間（炉を通過するウェブ速度）では、この未転化層の厚さは、顔料材料（「PR149」）層の開始時量が増加するにつれて増加する。

【0050】

ナノ構造触媒担体ウィスカ（ナノ構造薄膜（NSTF））上でのナノスケール触媒層の一般的なコーティング方法

ナノ構造薄膜（NSTF）触媒層は、（上記に記載のように調製した）NSTFウィスカ上に触媒薄膜をスパッタコーティングすることにより調製した。更に具体的には、約5mTorr（0.66Pa）の典型的なArスパッタガス圧及び5インチ×15インチ（12.7センチメートル×38.1センチメートル）の方形スパッタリングターゲットを使用して、上記のように調製したNSTF基材上にPtCoMn三元合金をマグネトロンスパッタリングによって堆積させた。

【0051】

すべての実施例では、下記のように、膜への移動前に、同一量のPt含有触媒（即ち、組成式 $Pt_{68}Co_{29}Mn_3$ （原子%）を有するPtCoMn三元合金のうちの0.10mgのPt/cm²）をNSTFウィスカに堆積させて、触媒コーティングされた膜（CCM）を作製した。触媒は、Pt及びCoMnの単一ターゲット下を複数回通過させてNSTFウィスカ上に堆積させ、所望の厚さの結合2層を堆積させた。DCマグネトロンスパッタリングターゲットの堆積速度は、当業者に既知の標準的な方法で測定した。各マグネトロンスパッタリングターゲットの出力は、ターゲットを通過するごとにNSTF基材上に所望の2層厚さの触媒をもたらすのに十分な動作ウェブ速度において、この要素が所望の堆積速度となるように制御された。2層厚さは、コーティングが表面に均一に広がると仮定して、同一の堆積速度及び時間が完全に平坦な表面に薄膜を堆積させるために使用されるように測定した、堆積した材料の平面相当厚を指す。典型的な2層厚さ（第1の層と次に発生する第2の層との平面相当厚の合計）は、約50オングストローム以下であった。次いで、通過させる回数を選択して、所望のPtの総装填量にした。

【0052】

図3において、残りの顔料材料（「PR149」）の多孔質層は、プリフォームペリレン又は未転化ペリレンで構成される。所定のアニール時間（炉を通過するウェブ速度）では、この未転化層の厚さは、顔料材料（「PR149」）層の開始時量が増加するにつれて増加する。膜に移動させると、この多孔質未転化層は、CCM触媒電極の最上部であった。下記の本発明による実施例では、この未転化層は第2のナノスケール触媒層でコーテ

ィングされるが、下記の比較例では、この未転化層に第2のナノスケール触媒は塗布されない。

【0053】

以降のコーティング及び本発明による燃料電池の試験に使用する触媒コーティングされた膜（CCM）の一般的な調製方法

触媒コーティングされた膜（CCM）は、米国特許第5,879,827号（Debera）に詳細が記載されているプロセスを使用して上記の触媒コーティングされたNSTFウィスカをプロトン交換膜（PEM）の両面に同時に移動させることによって作製され（フルCCM）、片面がアノード側を形成し、反対側の面がCCMのカソード側を形成した。触媒移動は、3M Company（St. Paul, MN）によって製造され、市販されている、公称当量850及び厚さ20マイクロメートルである、ペルフルオロ化スルホン酸膜上でのホットロール積層によって実行した。ホットロール温度は350°F（177°C）であり、ニップにおいてラミネータロールを結合させる直径3インチ（7.62cm）の水圧シリンダに供給したガス管圧は、150～180psi（1.03MPa～1.24MPa）の範囲であった。NSTF触媒コーティングされたMCTSは、13.5cm×13.5cmの正方形に事前に切断し、より大きい正方形のPEMの片面又は両面に挟んだ。片面又は両面に触媒コーティングされたMCTSを有するPEMを2ミル（50マイクロメートル）厚のポリイミド薄膜の間に配置してから、外側を紙でコーティングし、1.2フィート／分（37cm／分）の速度で積層組立体にホットロールラミネータのニップを通過させた。ニップを通過させた直後の組立体がまだ暖かいうちに、ポリイミド及び紙の層を素早く取り外し、カソード触媒側のCrコーティングされたMCTS基材を手でCCMから剥がした。第1のナノスケール電極触媒でコーティングされたウィスカ担体層はPEM面に付着したままであり、CCM全体がまだアノード側のMCTSに付着していた。これにより、CCMのカソード側の外表面にあるウィスカ担体薄膜の未転化端部が露出した。次いで、このように形成したCCMを真空槽内に配置し、CCMの露出した外表面に追加の触媒をスプラッタリングして、下記の特定の実施例でより詳細に説明するように、カソード電極の第2のナノスケール電極触媒層を作製した。使用した真空槽は、米国特許第5,879,827号（Debera）の図4Aに概略的に示されており（この開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる）、顔料材料（「PR149」）でコーティングされたMCTS基材をドラムに載置し、次いで、基材が、それぞれ所望の元素組成を有する単一又は連続DCマグネトロンスパッタリングターゲット上を通過するようにドラムを回転させる。これらの実施例では、この触媒層は、単一の合金ターゲットからPt₇₅Co₂₂Mn₃の組成及びPt装填量0.05mg/cm²で堆積した。

【0054】

比較例は、CCMの外側表面に更なる触媒を塗布せずに、フルCCMを作製することによって調製した。

【0055】

CCMの一般的な試験方法

上記のように作製したCCMをH₂／空気燃料電池内で試験した。適切なガス拡散層（GDL）を使用してフルCCMを取り付けて、4連サーペンタイン流場を有する、50cm²試験用電池（Fuel Cell Technologies（Albuquerque, NM）から入手）でフルMEAを直接作製した。次いで、電圧（動電位又は定電位）又は電流（動電流又は静電流）負荷制御下でMEAがブレークイン状態になるようにH₂及び空気流の速度、圧力、相対湿度、並びに電池温度を制御して、当業者に周知の試験プロトコルを使用して分極曲線を得た。触媒カソードの特性も、酸素還元反応（ORR）の900mVにおける絶対活量、面積比活性度、及び質量比活性度、電極の表面積効果比（SEF）、並びに水素空気下0.813ボルトにおける動電位電流密度を得るための当業者に既知の試験プロトコルを使用して測定した。

【0056】

試験対象CCMでは、使用したアノード触媒は、0.05mgのPt/cm²装填量を

有する、ロールコーティングされた触媒 $\text{Pt}_{6.8}\text{Co}_{2.9}\text{Mn}_3$ の単一ロットから使用した。使用した膜は同一ロット番号のものであり、アノード及びカソードの GDL は同一ロット番号のものであった。すべてのサンプルは、同一試験電池内の同一試験ステーションで試験した。当業者には、これらの要素が燃料電池の性能に影響し得ることは既知である。燃料電池試験は、起動調整、高速動電位走査（PDS 曲線）、低速動電流走査（HCT 曲線）、酸素下 900 mV での ORR 反応、 H_{upd} 表面積、様々な温度及び相対湿度下での定常状態性能、並びに様々な温度及び相対湿度下での一時的パワーアップ（0.02 ~ 1 A/cm² ステップ）を含んだ。

【0057】

実施例 1 ~ 7 及び比較例 A ~ D

上記のナノ構造触媒担体の一般的な調製方法の一般的なプロセスに従って、実施例 1 ~ 7 及び比較例 A ~ D のサンプルを調製した。比較例 D の担体は、3 フィート/分（約 0.9 メートル/分）の速度でアニールした。顔料材料（「PR149」）コーティングの初期厚は、表 1（下記）にまとめるように様々であった。次いで、上記のナノ構造触媒担体 ウィスカ（ナノ構造薄膜（NSTF））上でのナノスケール触媒層の一般的なコーティング方法に従って、ウィスカ（即ち、NSTF ウィスカ）を含むナノ構造触媒担体の第 1 の面をナノスケール触媒層でコーティングした。実施例 1 ~ 7 及び比較例 A ~ D のすべてについて、同量の Pt を含有する触媒（即ち、組成式 $\text{Pt}_{6.8}\text{Co}_{2.9}\text{Mn}_3$ （原子%）を有する PtCoMn 三元合金のうちの 0.10 mg の Pt/cm²）をウィスカに堆積させた。次いで、上記のように 20 マイクロメートル厚の PEM（3M Company（St. Paul, MN）から市販）の片面上に触媒コーティングされた基材を移動して、実施例 1 ~ 7 及び比較例 A ~ D のそれぞれに対して CCM を形成した。CCM では、使用したアノード触媒は、0.05 mg の Pt/cm² 装填量を有するロールコーティングされた触媒 $\text{Pt}_{6.8}\text{Co}_{2.9}\text{Mn}_3$ の単一ロットから使用した。比較例 A ~ D の CCM には、ナノスケール触媒層を更に追加しなかった。実施例 1 ~ 7 の CCM は、カソード側のナノスケール触媒層の追加層でコーティングした。実施例 1 ~ 7 のサンプルすべてでは、単一の合金ターゲットから $\text{Pt}_{7.5}\text{Co}_{2.2}\text{Mn}_3$ の組成及び Pt 装填量 0.05 mg/cm² を使用して、（カソード側に）第 2 のナノスケール触媒層を堆積させた。次いで、上記の CCM 試験方法を使用して、実施例 1 ~ 7 及び比較例 A ~ D の CCM を試験した。実施例 1 ~ 7 及び比較例 A ~ D の特定の詳細を下記の表 1 に示す。

【0058】

10

20

30

【表 1】

表 1

実施例	顔料材料（「PR149」）の 初期厚（オングストローム）	NSTFウィスカ上のカソード触媒 (Pt ₆₈ Co ₂₉ Mn ₃) の量 (mg Pt/cm ²)	CCM上のカソード触媒 (Pt ₆₈ Co ₂₉ Mn ₃) の量 (mg Pt/cm ²)
1	7200	0.10	0.05
2	7200	0.10	0.05
3	7200	0.10	0.05
比較例 A	7200	0.10	なし
4	3600	0.10	0.05
5	3600	0.10	0.05
比較例 B、第 1	3600	0.10	なし
比較例 B、第 2	3600	0.10	なし
6	2400	0.10	0.05
7	2400	0.10	0.05
比較例 C、第 1	2400	0.10	なし
比較例 C、第 2	2400	0.10	なし
比較例 D	2200	0.15	なし

【0059】

表 2（下記）は、水素／空気下 0.813 ボルトにおける動電位電流密度（PDS）、電極の表面積効果比（SEF）、酸素還元反応（ORR）の 900 mV における絶対活量、面積比活性度、及び質量比活性度など、実施例 1～7 及び比較例 A～D の様々な試験デ

10

20

30

40

50

ータをまとめたものである。

【0060】

【表2】

表2

実施例	PDS (A/cm ² -平面)	SEF (cm ² -Pt/cm ² -平面)	ORR絶対活量 (mA/cm ² -平面)	ORR比活性度 (mA/cm ² -Pt)	ORR質量活性度 (A/mg)
1	0.148379	8.638578	16.68	1.931214	0.11122
2	0.146446	7.505826	13.62	1.813974	0.136154
3	0.161999	10.32909	18.06	1.748901	0.12043
比較例A	0.128956	7.667729	13.79	1.797863	0.137855
4	0.18883	12.67828	27.28	2.152041	0.181895
5	0.203391	11.98271	25.41	2.120139	0.169367
比較例B1	0.177995	8.791349	16.50	1.876322	0.164954
比較例B2	0.198866	9.679381	12.93	1.335929	0.12931
6	0.208824	12.93	29.37	2.271	0.195786
7	0.210219	12.67253	30.35	2.394552	0.2023
比較例C1	0.181315	9.353132	19.00	2.031507	0.190009
比較例C2	0.182027	9.232591	19.44	2.105375	0.194381
比較例D	0.182158	11.71595	23.96	2.04522	0.159745

【0061】

10

20

30

40

50

表 2（上記）は、各実施例タイプについて、0.813 ボルトにおける動電位分極走査の動的電流密度 J が対応する比較例を超えたことを示している。つまり、実施例 1、2、及び 3 は、比較例 A よりも大きい 0.813 ボルトにおける動的電流密度を示し、実施例 4 及び 5 の平均は、比較例 B の平均よりも大きい動的電流密度を示し、実施例 6 及び 7 は、比較例 C、更には、ほぼ同一の顔料材料（「PR149」）の開始時厚さ、同一の総 Pt 量を有するが、第 2 のナノスケール触媒層は含まない比較例 D よりも大きい動的電流密度を示した。

【0062】

表 2（上記）はまた、各実施例タイプについて、第 2 のナノスケール電極触媒層の形成によって Pt 表面積が増加したことを示した。つまり、実施例 1、2、及び 3 は、比較例 A よりも平均して高い SEF を示し、実施例 4 及び 5 は、比較例 B よりも高い SEF を示し、実施例 6 及び 7 は、比較例 C、更には、ほぼ同一の顔料材料（「PR149」）の開始時厚さ、同量の Pt を有するが、第 2 のナノスケール触媒層は含まない比較例 D よりも高い SEF を示した。

【0063】

表 2（上記）はまた、各実施例タイプについて、第 2 のナノスケール電極触媒層を形成したことにより、900 mV における ORR 絶対活量が向上したことを示す。つまり、実施例 1、2、及び 3 は、比較例 A よりも平均して高い絶対活量を示し、実施例 4 及び 5 は、比較例 B よりも高い絶対活量を示し、実施例 6 及び 7 は、比較例 C、更には、ほぼ同一の顔料材料（「PR149」）の開始時厚さ、同一の総 Pt 量を有するが、第 2 のナノスケール触媒層は含まない比較例 D よりも高い絶対活量を示した。

【0064】

表 2（上記）はまた、各実施例タイプについて、第 2 のナノスケール電極触媒層を形成したことにより、900 mV における ORR 面積比活性度が向上したことを示した。つまり、実施例 1、2、及び 3 は、比較例 A よりも平均して高い面積比活性度を示し、実施例 4 及び 5 は、比較例 B よりも高い面積比活性度を示し、実施例 6 及び 7 は、比較例 C、更には、ほぼ同一の顔料材料（「PR149」）の開始時厚さ、同一の総 Pt 量を有するが、第 2 のナノスケール触媒層は含まない比較例 D よりも高い面積比活性度を示した。

【0065】

最後に、表 2（上記）は、実施例 6 及び 7 の 900 mV における ORR 質量比活性度が、平均して比較例 C よりも高く、ほぼ同一の顔料材料（「PR149」）の開始時厚さ、同一の総 Pt 量を有するが、第 2 のナノスケール触媒層は含まない比較例 D よりも著しく高いことを示す。

【0066】

図 4 は、電池温度 75 °C、露点 70 °C、水素及び空気の周囲出口圧力、並びにアノード及びカソードのそれぞれ 800 / 1800 sccm の一定流速という条件下で 50 cm² の MEA から取得した実施例 1～7 及び比較例 A～D の動電位曲線（PDS）である。一定電圧分極走査は、0.85 V から 0.25 V まで行い、0.05 V ずつ段階的に増加させて、1 段階 10 秒間の滞留時間で 0.85 V まで戻った。

【0067】

図 5 は、50 cm² の MEA から取得した実施例 1～7 及び比較例 A～D の動電流曲線（GDS）である。このときの条件は、電池温度 80 °C、露点 68 °C、水素及び空気の絶対出口圧力 150 kPa、アノード及びカソードでのそれぞれの H₂ / 空気の対比流速 2 / 2.5 である。一定電流分極走査は、2.0 A / cm² から 0.02 A / cm² まで、10 進ごとに 10 電流段階で増加させ、1 段階 120 秒の滞留時間で段階的に行った。図 5 は、実施例 6 及び 7 が、動電流走査による燃料電池試験で最良の高温／乾燥性能を有することを示す。

【0068】

図 6 は、90 °C における相対湿度に応じた、実施例 1～7 及び比較例 A～D の動電流電池電圧反応である。

10

20

30

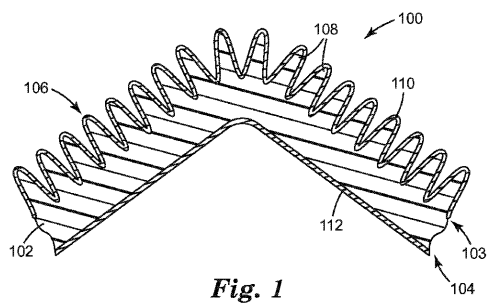
40

50

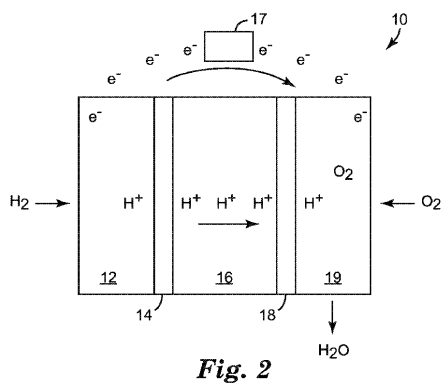
【 0 0 6 9 】

本開示の範囲及び趣旨から外れることなく、本発明の予測可能な修正及び変更が当業者には自明であろう。本発明は、説明を目的として本出願に記載される各実施形態に限定されるべきものではない。

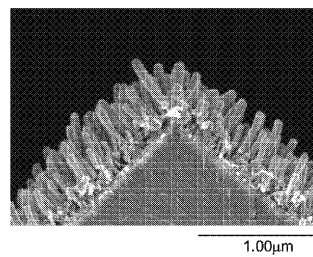
【 図 1 】

**Fig. 1**

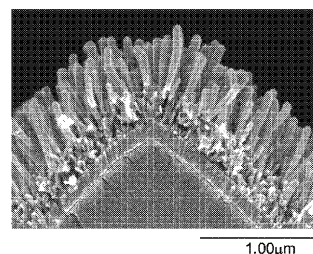
【 図 2 】

**Fig. 2**

【 図 3 A 】

**Fig. 3A**

【 図 3 B 】

**Fig. 3B**

【図 3 C】

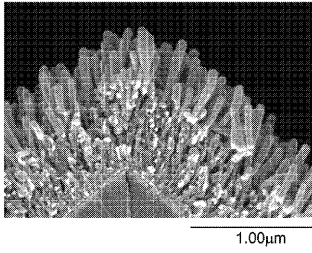


Fig. 3C

【図 4】

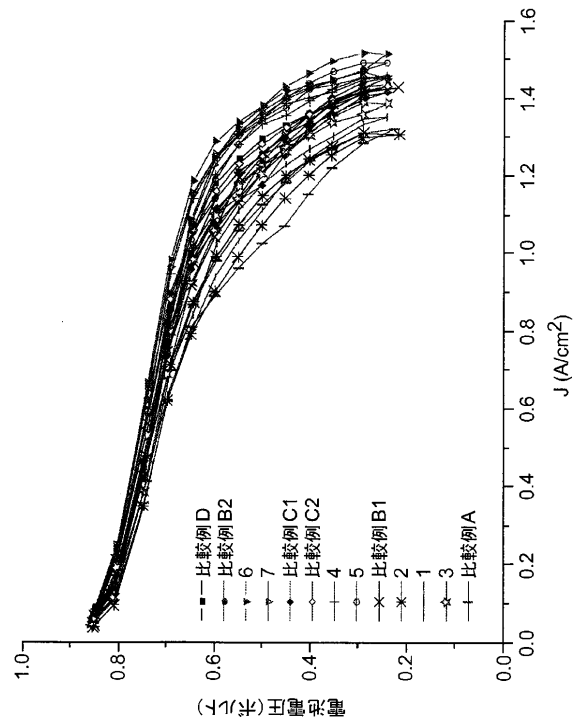


Fig. 4

【図 5】

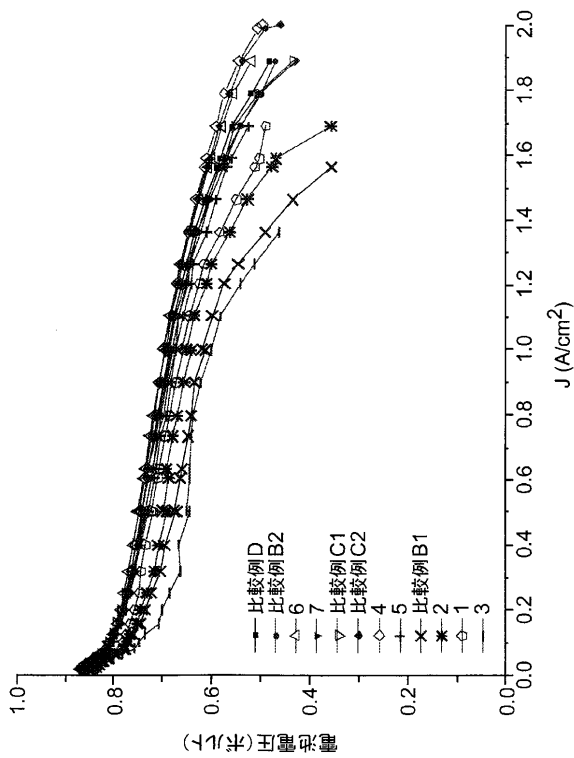


Fig. 5

【図 6】

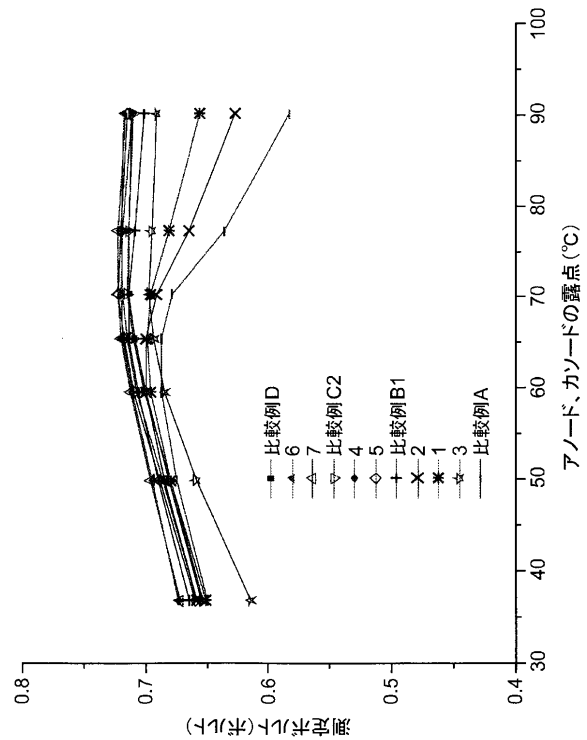


Fig. 6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/070634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/92 H01M4/86 H01M4/88 H01M8/10 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/291467 A1 (JI CHUNXIN [US] ET AL) 18 November 2010 (2010-11-18) paragraph [0164] - paragraph [0179]; figure 22; example 5 -----	1,2,5-16
A	US 2010/047668 A1 (STEINBACH ANDREW J L [US] ET AL) 25 February 2010 (2010-02-25) paragraph [0014] - paragraph [0015] paragraph [0059] - paragraph [0074] -----	1-16
A	M. K. DEBE ET AL: "Extraordinary Oxygen Reduction Activity of Pt ₃ Ni ₇ ", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 158, no. 8, 1 January 2011 (2011-01-01), pages B910-B918, XP055011955, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.3595748 page b911, column 1, line 20 - page b911, line 35 -----	1-16
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 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
28 March 2013		05/04/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Barenbrug-van Druten

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/070634

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010291467 A1	18-11-2010	CN 101887976 A DE 102010020142 A1 US 2010291467 A1	17-11-2010 09-12-2010 18-11-2010
US 2010047668 A1	25-02-2010	CN 102132447 A EP 2338193 A1 JP 2012501062 A US 2010047668 A1 WO 2010025118 A1	20-07-2011 29-06-2011 12-01-2012 25-02-2010 04-03-2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志

(74)代理人 100146466
弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則

(72)発明者 マーク ケー. デベ
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 エイミー イー. ヘスター
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

Fターム(参考) 5H018 AA06 BB08 EE02 EE03 EE04 EE10 HH01 HH02 HH03
5H026 AA06