

(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2012-508433

(P2012-508433A)

(43) 公表日 平成24年4月5日 (2012. 4. 5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/86 (2006.01)	H01M 4/86 M	5H018
H01M 4/90 (2006.01)	H01M 4/86 B	5H026
H01M 4/92 (2006.01)	H01M 4/90 M	
H01M 4/88 (2006.01)	H01M 4/92	
H01M 8/10 (2006.01)	H01M 4/88 K	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 57 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-534981 (P2011-534981)
 (86) (22) 出願日 平成21年11月6日 (2009. 11. 6)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年7月5日 (2011. 7. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2009/001609
 (87) 国際公開番号 W02010/051637
 (87) 国際公開日 平成22年5月14日 (2010. 5. 14)
 (31) 優先権主張番号 61/193, 240
 (32) 優先日 平成20年11月7日 (2008. 11. 7)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 302046528
 ナショナル・リサーチ・カウンシル・オブ
 ・カナダ
 カナダ国、ケイ1エイ・Oアール6 オン
 タリオ州、オタワ、モントリオール・ロー
 ド 1200
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100148596
 弁理士 山口 和弘
 (74) 代理人 100123995
 弁理士 野田 雅一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池電極用触媒材料及びその製造方法

(57) 【要約】

開示の本発明は、燃料電池、特にプロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) 用の層状の触媒層構造であって、触媒層が反応性スプレー堆積技術 (RSDT) プロセスによって生成された触媒層構造に関する。こうして生成された触媒層は、1~15 nmの間のサイズの粒子、並びに白金、遷移金属との白金合金、これらの混合物及び非貴金属からなる群から選択される触媒の上記粒子のクラスタを含有する。導電性担持媒体を有さない触媒層は、超低触媒担持量において高い電気化学的活性表面積及び電子伝導率を付与する樹枝状マイクロ構造を示す。導電性媒体、例えば炭素上に堆積された触媒層は、触媒の効率的な利用及び低い触媒担持量での高いPEMFC性能を付与する三次元機能傾斜を示し、反応体の拡散及び活性化によって引き起こされる制限を最小限にする。触媒層を生成する一回のランでの堆積方法も開示される。

【選択図】 図21

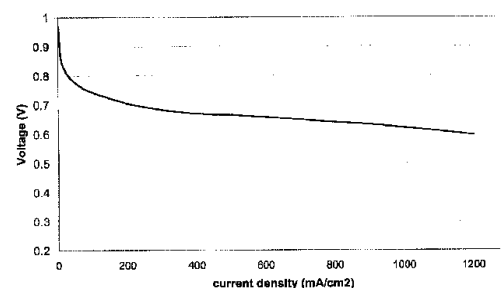


Fig. 21

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 ～ 1 5 n m のサイズの触媒粒子を含有する触媒層を含む燃料電池電極用触媒層構造であって、前記層が、 0.1 mg/cm^2 以下の触媒担持量を有し、少なくとも 0.6 W/cm^2 の P E M 燃料電池性能を与える、燃料電池電極用触媒層構造。

【請求項 2】

前記触媒粒子が、導電性材料、例えば、炭素の粒子に担持されている、請求項 1 に記載の触媒層構造。

【請求項 3】

前記触媒層が、プロトン伝導性アイオノマー、例えば、パーフルオロスルフィン酸をさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載の触媒層構造。

10

【請求項 4】

前記触媒層が、一回の堆積ランにおいて、制御された傾斜触媒分布を有する、請求項 2 又は 3 に記載の触媒層構造。

【請求項 5】

前記触媒層が、担持体を含まない、請求項 1 に記載の触媒層構造。

【請求項 6】

約 $100 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ の厚さを有する、請求項 5 に記載の触媒層構造。

【請求項 7】

約 $10 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ の厚さを有する、請求項 5 に記載の触媒層構造。

20

【請求項 8】

前記触媒が白金である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の構造。

【請求項 9】

前記触媒が、C o、N i、C r、S n、R u、M o、W、O s 及び I r からなる群から選択される金属の白金系二元、三元若しくは四元合金、又はこれらの合金の混合物である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の構造。

【請求項 10】

前記触媒が、白金と、前記合金の 1 種又は複数及び 1 種又は複数の遷移金属との混合物である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の構造。

【請求項 11】

30

前記触媒が、少なくとも 1 種の非貴金属をベースとする、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の構造。

【請求項 12】

少なくとも z 方向に触媒濃度勾配を有し、前記濃度が、膜／触媒層界面に向かって増加し、前記勾配が、 $50 \sim 300 \text{ mg/cm}^2 - \text{cm}_{z - \text{方向}}$ の率で線形であり、前記勾配の率が、放物線状又は対数状などの他の変化率に従うことができる、請求項 3 に記載の構造。

【請求項 13】

前記触媒が、三次元で触媒濃度勾配を有する白金であり、前記濃度が、G D L／触媒層界面から膜／触媒層界面に向かって（z 方向）、及び触媒層の燃料入口端から燃料出口端に向かって（面内方向）増加し、z 方向の白金の勾配が、 $50 \sim 300 \text{ mg/cm}^2 - \text{cm}_{z - \text{方向}}$ の範囲内であり、面内方向の勾配が、入口付近で全担持量の $20\% \sim 50\%$ 、出口付近で $75 \sim 100\%$ である、請求項 12 に記載の構造。

40

【請求項 14】

前記層が、 $80 \sim 92 \text{ m}^2/\text{g Pt}$ の範囲の電気化学的活性表面積、及び $300 \sim 350 \text{ S/cm}$ の範囲の平均伝導率を有する、請求項 5、6、7、8 又は 13 のいずれか一項に記載の構造。

【請求項 15】

プロトン交換膜上に適用された、均一に分布された、担持体を含まない触媒層、及び担持体を含まない触媒層上に適用された炭素担持触媒層を含む、請求項 1 に記載の構造。

50

【請求項 16】

前記触媒層が、島状成長メカニズムによって形成された制御された樹枝状マイクロ構造、触媒層全域での均一な細孔分布、及び少なくとも 120 MPa の接着強度を有する、請求項 5、6 又は 7 のいずれか一項に記載の構造。

【請求項 17】

前記触媒が白金であり、白金の面積当たり質量が $0.0125 \sim 0.1 \text{ mg/cm}^2$ の範囲内である、請求項 1 に記載の構造。

【請求項 18】

前記触媒が、1 : 1 ~ 2.4 : 1 の範囲内の Pt / C 重量比で炭素粒子上に分散されて担持された白金であり、アイオノマーが、0 % ~ 40 % 未満の重量比で触媒層中に均一に分散されたパーフルオロスルホン酸である、請求項 2、3 又は 4 のいずれか一項に記載の構造。

10

【請求項 19】

前記担持触媒層の厚さが、200 nm ~ 5000 nm の範囲内である、請求項 18 に記載の構造。

【請求項 20】

前記白金触媒層が、Pt 結晶子の選択的 (111) 平面配向を示す、請求項 8 に記載の構造。

【請求項 21】

作動条件に応じて特定の PEM 燃料電池用途のために最適化された触媒層構造であって、好ましい触媒層 (CL) 構造が、担持された三次元傾斜 CL (80 °C、相対湿度 : 50 % ~ 100 %、反応体ガス : H_2 / O_2 又は $\text{H}_2 / \text{空気}$)、150 ~ 300 nm の厚さを有する超低の非担持 CL (80 °C、相対湿度 : 10 ~ 50 %、反応体ガス : $\text{H}_2 / \text{空気}$)、二層 CL (80 °C、相対湿度 : 10 ~ 50 %、反応体ガス : H_2 / O_2) から選択される最良の PEMFC 性能を付与する、触媒層構造。

20

【請求項 22】

触媒層を製造するための方法であって、

(a) 触媒を含む前駆体溶液を用意するステップと、

(b) 前記前駆体溶液を加熱及び噴霧して、前記前駆体のガスストリームを超臨界温度で生成するステップと、

30

(c) 前記ガスストリームを基材において方向付けるステップと、

(d) 前記前駆体ストリームを燃焼して、前記前駆体の反応性火炎スプレーを生成するステップと、

(e) 前記スプレーを堆積の前に前記基材においてクエンチするステップと
を含み、前記前駆体溶液の濃度、温度及び流量、基材温度並びに空気流クエンチ速度が制御されて、1 ~ 15 nm のサイズの粒子及び 0.1 mg/cm^2 未満の触媒担持量を含み、少なくとも 0.6 W/cm^2 の PEM 燃料電池性能を与える粒子状触媒層を生成する方法。

【請求項 23】

導電性担持体材料、例えば、炭素の粒子を含有する二次スプレーを、前記基材への堆積の前に、クエンチされた反応性スプレーに添加する追加のステップをさらに含む、請求項 22 に記載の方法。

40

【請求項 24】

前記二次スプレーが、プロトン伝導性アイオノマー、例えば、パーフルオロスルホン酸を含有する、請求項 22 又は 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記担持触媒層が、200 ~ 5000 nm の厚さを有する、請求項 23 又は 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記触媒層が、100 ~ 1000 nm の厚さを有する、請求項 22 に記載の方法。

50

【請求項 27】

前記触媒が、1 : 1 ~ 2 . 4 : 1 の Pt / C 重量比で炭素粒子上に担持された白金であり、前記アイオノマーが、0 % ~ 40 % 未満の重量比で触媒層中に均一に分散されている、請求項 23 又は 24 に記載の方法。

【請求項 28】

前記基材が、プロトン交換膜であり、5 ~ 10 分間、100 ~ 110 °C で膜を予備加熱して、前記触媒層の堆積の前に前記膜を軟化させる追加のステップを含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 29】

前記触媒が白金である、請求項 22 ~ 26 及び 28 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 30】

前記触媒層が、一回の堆積ランで生成される、請求項 22 ~ 29 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 31】

請求項 5 ~ 8 及び 14 の非担持触媒層が、6 mM ~ 10 mM の範囲の触媒濃度及び 0 . 003 nm / 分 ~ 20 nm / 分の堆積速度を有する前駆体溶液から生成される、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 32】

前記担持触媒層が、制御された傾斜触媒分布を有しており、触媒濃度が、同じプロセス質量流量を維持しながら、前駆体材料を含まない同一の溶液に対する前駆体の百分率を線形的に変化させるように一緒に働く 2 つの機械的ポンプ装置によって、垂直 (z) 方向において制御され、x 及び y の動作が、平面方向において電極厚さと触媒担持量とのバランスを特に保つ好適なプログラムによって制御されており、垂直傾斜を維持しながら 1 つの担持量値が平面基材の一方の端部から他方に途切れなく推移している、請求項 24 に記載の方法。

20

【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、2008 年 11 月 7 日に提出され、全内容が本明細書において参照により組み込まれる米国特許仮出願第 60 / 193, 240 号の利益を主張する。

30

【0002】

(発明の分野)

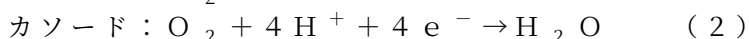
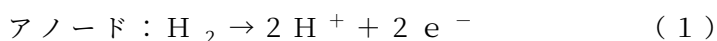
本発明は、触媒材料、特に、プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) 用膜電極アセンブリ (MEA) における電極用の触媒層構造に関する。本発明は、触媒材料を製造するための方法にさらに関する。

【背景技術】

【0003】

燃料電池では、触媒層 (CL) がプロトン交換膜 (PEM) とガス拡散層 (GDL) との間に位置している。プロトンが CL と PEM との間を移動し、電子が触媒層と GDL との間を移動する。これらのすべての要素には、良好な界面接触が必要とされる。PEM 燃料電池では、発電のための電気化学反応が CL で起こる。例えば、H₂ / 空気 (O₂) PEM 燃料電池については、アノード及びカソード触媒層において起こる反応は以下の通りである：

40



【0004】

両方の反応が起こるには、反応体ガス、プロトン及び電子が触媒表面で反応する三相境界が必要とされる。CL は、触媒部位へのプロトン、電子及びガスの輸送を促進できるようにすべきである。通常の PEM 燃料電池作動条件 (≤ 80 °C) 下では、反応体が (空

50

気からの) 気相 H_2 及び O_2 であり、生成物が、主として液相中の水である。水の除去は、触媒層の性能に影響する重要な因子である。触媒層に過剰量の水が存在すると、ガスの輸送を妨げる可能性があり、物質移動の低減及び燃料電池性能の低下をもたらす。一方で、水が不足すると、膜及び触媒層中のアイオノマーのプロトン伝導率の低下を結果として引き起こし、燃料電池性能の低下をもたらす。PEM燃料電池においてはカソード側が制限因子であるため(遅い O_2 還元反応速度及び重大な水管理問題)、研究の大部分が、カソードCLに焦点が当てられている。CLのための基本的な要件として、以下が挙げられる:

多数の三相境界部位;

アノード触媒層からカソード触媒層へのプロトンの効率的な輸送;

触媒表面への反応体ガスの容易な輸送;

触媒層における効率的な水管理; 及び

反応部位と集電体との間の良好な電流通過。

10

【0005】

PEM燃料電池中のCLのミクロ構造及び組成は、システムの電気化学反応速度及び出力の決定において重要な役割を果たす。他の因子、例えば、調製及び処理方法(温度、圧力)もまた、触媒層の性能に影響する可能性がある。したがって、これらすべての因子に関する触媒層の最適化は、燃料電池の開発において主要な目標である。

【0006】

最適な触媒層の設計には、触媒(白金又は白金合金など)利用を改善し、これにより触媒担持量及び燃料電池コストを低減することが必要とされる。現在のところ、薄膜CL技術は、依然として、PEMFCにおいて最も一般的に用いられている方法である。薄膜触媒層は、1990年代初期に、Los Alamos National Laboratory [Wilson, M. S.、及びGottesfeld, S.、Thin film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. Journal of Applied Electrochemistry 1992; 22: 1-7]によって、並びに、Ballard、及びJohnson-Matthey [Ralph, T. R.、Hards, G. A.、Keating, J. E.、Campbell, S. A.、Wilkinson, D. P.、Davis, M.、St-Pierre, J.、及びJohnson, C.、Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells. Journal of the Electrochemical Society 1997; 144: 3845-3857]によって、初めに用いられた。薄膜触媒層は、触媒インクから調製されており、均一に分布されたアイオノマー及び触媒からなる。これらの薄膜触媒層では、結合材料は、より正確には、ナフィオン(Nafion)(商標)の名称で公知である親水性パーフルオロスルホン酸アイオノマーであり、電気化学反応のプロトン伝導性パスも付与する。

20

30

【0007】

実際には、アノード及びカソードの両方で薄層CLに用いられる触媒は、炭素担持Pt触媒(Pt/C)又はPt合金、例えばPtRu/Cであるが、非担持触媒を用いることもできる。全体の電極構造の観点から、薄いCLを有する電極は、3つの層: 炭素支持体(ペーパー)、薄層炭素/PTFE微細孔性ガス拡散層、及び薄膜アイオノマー/触媒層を一般に含有する。

40

【0008】

一般に、Pt担持量が多いと、より良好な性能をもたらすが、結果としてコストが高くなり、PEM燃料電池の工業化を妨害する重大な因子の1つとなる。Pt担持量が多い構造では、Ptの40~60%が利用されない。触媒層構造及びミクロ構造の注意深い、工学的な、最適な設計が、Ptの利用を増加させることによって触媒担持量の低減を可能にするであろう。

50

【0009】

したがって、PEM燃料電池の開発における主要な目標の1つは、燃料電池の性能及び耐久性に支障を来すことなくPt担持量を低減することである。現段階の技術では、実際の燃料電池の性能及び耐久性の両方の観点から最適なPt担持量は、約 0.3 mg/cm^2 である。

【0010】

2種の主なタイプの薄膜触媒層が存在する：CLがガス拡散層又は微細孔性層に直接コーティングされている、触媒コーティングされたガス拡散電極（CCGDL）、及び、CLがプロトン交換膜に直接コーティングされている、触媒コーティングされた膜であるCCM。CCMの最も明らかな利点は、CLと膜との間のより良好な接触であり、これにより、イオン結合を改善して無孔性基材を生成することができ、ほとんど単離されていない触媒を結果として生ずる。Pt/パーフルオロスルホン酸混合物をベースとする初期の従来のCCMは、米国のLos Alamos National Laboratory [Wilson, M. S.、及びGottesfeld, S.、Thin film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. Journal of Applied Electrochemistry 1992; 22: 1-7]において開発された。著者らは、触媒インクをテフロン（Teflon）ブランクに最初に適用し、次いでホットプレスによって膜に移動させて、薄膜CCMを調製する、いわゆるデカル方法を用いた。

【0011】

触媒インクの性質及びその適用方法をベースにして、いくつかの薄膜CL作製技術が開発されてきた。現在のところ、スクリーン印刷及びスプレーコーティングが、従来の触媒層作製の標準的な方法になっている。インクジェット印刷では、少ない触媒担持量となるようインク体積を制御する能力が実証されているが、作製されたCLでの燃料電池試験では、いずれの性能の利点も示されていない [Towne, S.、Viswanathan, V.、Holbery, J.、及びRieke, P.、Fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell MEAs utilizing inkjet print technology. Journal of Power Sources 2007; 171: 575-584]。 0.20 mg Pt/cm^2 のカソード触媒担持量によって達成される最大出力密度は、 155 mW/cm^2 である。

【0012】

既存の薄膜触媒を改善して、電極性能を犠牲にすることなく、Pt担持量が少なくPt利用が高いCLを調製するために、多くの努力がなされてきた。インクベースの薄膜CLの作製において、最も一般的な方法は、Pt/C凝集体を可溶化された高分子電解質、例えばパーフルオロスルホン酸アイオノマーと混合することによって触媒インクを調製し、次いで、このインクを、多孔性担持体又は膜に種々の方法を用いて適用することである（米国特許第5, 234, 777号）。この場合、CLは、燃料電池反応に利用できないいくつかの不活性な触媒部位を常に含有する、なぜなら、電気化学反応が、反応体がアクセスする、高分子電解質とPt触媒との界面においてのみ起こるためである。

【0013】

膜に直接適用されるインクを適用する技術では、膜の堅牢性及び熱可塑性を増加させるために、膜を Na^+ 又は K^+ の形態に変換させなければならない。

【0014】

インクベースのCLの作製の別の実質的な不利点は、CLのミクロ、メソ及びマクロ構造をこれらの形成の際に担持体又は膜上でホットプレス工程において制御及び最適化する能力が乏しいことに関係する。インクベースの触媒層の特徴、即ち、水の輸送、電気化学的活性表面積、及びガスの輸送を介して燃料電池の性能に影響を与える湿潤特性、気孔率、イオン（プロトン）及び電子伝導率は、インク形成の初期段階において予め定められており、インクの組成に全体的に依存する。インクの組成、並びに、主な構成要素、例えば

アイオノマー（パーフルオロスルホン酸）、触媒（Pt又はPt合金）、担持体（炭素）、及び細孔形成体の含量の最適化は、触媒担持量の低下を可能にするが、PEMFCの工業化には十分に寄与していない。

【0015】

電極性能を犠牲にすることなく触媒（Pt又はPt合金）担持量を低下させ、触媒利用を増加させるためのより多くの機会を有するには、触媒層の制御、最適化された設計、モルホロジー及び構造を触媒層の形成（堆積）の際に可能にする、その場（in-situ）でのCL層作製方法の必要性が存在する。

【0016】

ガス拡散層上に堆積された、インクベースのCLの最適化は、モデル化及びシミュレーションを通して実施されており（Wang, Q., Eikerling, M., Song, D., Liu, Z., Navessin, T., Xie, Z., 及びHoldcroft, S., Functionally graded cathode catalyst layers for polymer electrolyte fuel cells, Journal of the Electrochemical Society 2004; 151: A950-A957）、機能的に一次元傾斜されたカソード触媒層を有するPEMFCの性能が向上されたことが実証されている。プロトン及び電子の伝導、反応体及び生成物の物質輸送、並びにCL内での電気化学反応によって誘発される複雑さに起因して、CLの性能の最適化に関する文献において矛盾する結果が存在している。モデル化は、ブラッシング、印刷又はスプレーコーティングによって生成される比較的多くの触媒が担持された（ 0.42 mg Pt/cm^2 ）CLに典型的な基本ケース条件及び物理的特性で実施されてきた。その場でのCL層堆積方法によって堆積された超低担持触媒層のシミュレーションに関する文献は示されていない。

【0017】

加えて、炭素担持白金をナフィオン及び可能な場合には他の界面活性剤と混合させ、次いでスプレーすることによって調製されるインクは、達成可能な膜厚を $1 \mu\text{m}$ に制限する。白金を、ナフィオンを用いて及び用いないで炭素に付着させることができる方法は、これまで達成されていない構造及びより薄いCLの形成を可能にするであろう。

【0018】

インクジェット印刷によって一次元傾斜を有するCL構造を製造するための装置は、米国特許出願公開第2005/0098101号に開示されている。方法及び装置は、多層材料を構築する多段階プロセスを経てのみ、組成傾斜深度を有するCLを形成することが可能である。インクスプレーコーティングされた単一層の最小厚は約1ミクロンであり、このことは、該方法を、超低触媒担持量を有する薄い傾斜されたCLの作製に適用できないようにする。反応スプレー堆積技術（RSDT）にしたがってナノサイズの層を適用する別の装置は、開示内容が本明細書において参照により組み込まれる、本出願人の公開されたPCT出願である国際公開第2007/045089号パンフレットに開示されている。

【0019】

CLの耐久性を増加させながら触媒担持量を低減する別のアプローチは、非担持触媒層をPEMに適用することに関する。炭素は、燃料電池作動条件において弱い耐腐食性に悩まされる。炭素担持体の排除は、CLの耐久性の改善及び触媒担持量の低下を可能にするであろう。しかし、非担持CLを作製する現在の方法は、このようなCL材料の工業的適用を妨げる実質的な不利点を有する。担持媒体の非存在下では触媒部位にアクセス不可能な反応体を回避する必要性が増加するため、最終のミクロ構造は、非担持触媒にとって極めて重要である。改変された薄膜法は、その比較的高いPt利用にも関わらず、ミクロPEMFC用途への適用が、比較的高いPt担持量に起因して非効率的であることが証明されている。電着法によって作製される電極触媒は最も高いPt利用を達成するが、規模を拡張できるかについて懸念があるため、この電着法の大規模な製造への適用には疑問がある。スパッタ法の利点は、超低Pt担持量を有する膜電解質アSEMBリ（MEA）の種々

の構成要素上に Pt を直接堆積できることである。しかし、低い Pt 利用、制御されていない気孔率及び Pt の不良な基材接着性が依然として課題である。他の方法、例えば、デュアル IBA D 法、エレクトロスプレー技術及び Pt ゴル法は、比較的低い Pt 担持量及び高い Pt 利用を示した。しかし、これらの方法は、能力を評価して再現性を改善するためのさらなる調査を必要とした。

【0020】

したがって、PEMFC における従来の炭素担持 CL の代用には、PEM に対して良好な接着性を有する効率的な非担持触媒の開発が必要とされる。

【0021】

PEMFC は、最終使用者の燃料電池の用途に応じて種々の作動条件（相対湿度、反応体ガス、温度、電流密度）で機能する。大部分の研究が、80℃の温度及び100%の湿度において改善された性能を実証する新規な触媒層の開発に向けられている。この触媒材料は、他の作動条件下で同じ利点を示すであろうことが推定される。この仮定は、いずれかの作動条件の変更が CL の要件に適した修正を引き起こし、設計、構造及び組成の最適化を必要とするため、必ずしも有効であるとは限らない。

【0022】

公知のアプローチは、具体的な作動条件に対して調整されて最適化された代替の触媒材料を PEMFC の開発者に提供していない。

【0023】

PEMFC について継続な進歩はしているが、触媒のコストを低減するために可能な限り最小の触媒担持量で、電圧及び出力密度 (W/cm^2) の観点から、相対的に高い燃料電池性能を付与する開発に対する必要性が依然として存在する。

【発明の概要】

【0024】

本発明により、燃料電池、特にプロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) における MEA 中の電極での使用のための、触媒材料を含む単層又は二層を基本的に構成する触媒層構造であって、上記触媒材料が、PEM 基材上に直接、反応性スプレー堆積技術 (RSDT) によって、その場で堆積されており、上記触媒材料層が、触媒担持体を付与する、組み入れられた導電性担持体粒子（典型的には炭素粒子）を含有するか、又は担持体を含まない、触媒層構造が提供される。触媒層は、1~15nmの間のサイズの触媒粒子を主に含み、触媒層構造は、高い電子伝導率を付与し、燃料電池アレンジメントにおいては、比較的低い触媒担持量 (loading) で燃料電池の出力及び電圧によって測定された比較的高い性能を付与する。典型的には、触媒層構造は、 $0.1 mg/cm^2$ 以下の触媒担持量で約 $0.6 W/cm^2$ を超える PEM 燃料電池性能を付与する。

【0025】

本発明の実施形態において、触媒層構造は、導電性炭素粒子に担持した触媒粒子を含む触媒層を構成し、該層は、制御された傾斜触媒分布を有する。該傾斜は、それぞれ、一次元であっても、二次元であっても、三次元であってもよく、又は 1D、2D 及び 3D であってもよい。

【0026】

担持触媒層を作製するためのプロセスにおいて、触媒層の構成要素は、インクとしてではなく、多頭ノズルからスプレーされ、ここで、触媒粒子は、触媒前駆体を燃焼することによって作り出される蒸気相から形成され、担持体、及びアイオノマー、例えばパーフルオロスルホン酸（存在する場合）が個々のノズルセットを通してスプレーされる。混合は、PEM 膜上に直接堆積された担持触媒粒子の形成による乱流において起こる。構成要素堆積プロセスの分離は、担持体粒子の表面において触媒粒子の選択的分布を提供し、インクベースの堆積に典型的な触媒粒子の凝集を防止し、触媒のより良好な利用及び電気化学的活性表面積の増加をもたらす。

【0027】

本発明の実施形態において、担持及び非担持触媒層の両方において、触媒は、白金又は

10

20

30

40

50

白金系二元（例えばPtCo、PtNi、PtCr、PtSn）、三元（例えば、PtCoCr、PtCoNiなど）及び／若しくは四元合金（限定されないが、遷移金属を含む、PtRuMoW、PtRuOsIr、PtCoNiCrから選択される）の1つ、或いはこれらの混合物であってもよい。本発明の実施形態において、触媒は、上記白金系合金の少なくとも1種を含む白金混合物であってもよい。代替的には、触媒層の触媒は、非貴金属、例えばCo、Fe、Ti、Ni、Coなどをベースとすることができる。

【0028】

本発明の実施形態において、触媒層は、非担持触媒粒子（炭素不含）を含んでおり、島状成長メカニズムによって形成されて、ツリー様要素の枝間の多数の接点並びに触媒層全域での均一な細孔分布によって特徴付けられる制御された樹枝状及び／又はクリスマスツリー様マイクロ構造を有し、効率的な電子輸送、 $300 \sim 350 \text{ S/cm}$ の範囲の高い伝導率、及び 0.1 mg/cm^2 以下の触媒担持量で $70 \sim 92 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の電気化学的に活性な増加した比表面積を付与する。触媒層は、 120 MPa を超える接着強度を示す。

10

【0029】

本発明の非担持触媒層の実施形態において、触媒層のマイクロ構造は、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲の幅及び $10 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲の高さのクリスマスツリー様の形状に配置された $1 \sim 15 \text{ nm}$ の間のサイズのナノ粒子から形成されている。

【0030】

本発明の実施形態において、非担持触媒層の厚さは、 $100 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内である。別の実施形態において、該厚さは、 $10 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ の範囲内である。

20

【0031】

本発明の非担持又は担持のいずれかの触媒層の実施形態において、触媒は、電気化学的に活性な比表面積の実質的な増加をもたらす選択的(111)－平面配向の結晶子を有する白金である。

【0032】

本発明の非担持又は担持のいずれかの触媒層の実施形態において、白金の面積当たり質量は、 $0.0125 \sim 0.1 \text{ mg/cm}^2$ の範囲内である。

【0033】

本発明の担持触媒層の文脈において、三次元傾斜とは、触媒、触媒担持体及びプロトン伝導性アイオノマーからなり、触媒が担持媒体に適用された触媒層構造が、3つの軸すべて(x、y及びz)において、より詳細には、MEAの厚さの方向又は垂直(z)方向において、並びにMEAの平面における平面x及びy方向において、幾何学的に傾斜していることを意味する。一次元傾斜とは、触媒層が、厚さ又は垂直(z)方向において幾何学的に傾斜していることを意味する。

30

【0034】

本発明の別の態様において、燃料電池における、特にPEMFCにおけるMEA中の電極での使用のための、層状の担持触媒材料であって、 $1 \sim 15 \text{ nm}$ の間のサイズの触媒粒子と、導電性担持媒体、例えば、炭素において、制御された三次元の機能的傾斜の触媒を有する、上記粒子のクラスターを含む上記材料が提供される。

40

【0035】

3Dの実施形態において、ガス拡散層（流れ場プレート）のガス入口／出口に対して電極の平面(x、y)両方向における、触媒の最適な三次元空間配置、及びMEA厚さの方向(z方向)における、該配置の適切な連続傾斜は、触媒の効率的な利用、 0.1 mg/cm^2 以下の触媒担持量で約 0.6 W/cm^2 を超えるPEMFC性能、並びに反応体の拡散及び活性化によって引き起こされる最小限の制限を付与する。

【0036】

本発明の担持触媒層の実施形態において、白金は、少なくとも1:1を超える、典型的には1:1～2.4:1の範囲内のPt/C重量比で炭素粒子上に分散されて担持されており、プロトン伝導性種のアイオノマー、例えば、パーフルオロスルホン酸は、0%～4

50

0 %未満の重量比で触媒層中に均一に分散される。この実施形態において、触媒層の厚さは、200 nm～5000 nmの範囲内である。

【0037】

本発明の担持触媒層の実施形態において、触媒濃度は、膜電解質からガス拡散層（流れ場プレート）まで、厚さ方向において単一の触媒層内で電極の全質量の100重量%から10重量%まで連続して低下する。触媒濃度は、より多くの触媒が（厚さz軸方向における）電解質膜及び（MEA平面内のx、y軸方向における）ガス出口に近い触媒層に適用されて、より効率的な触媒利用を提供し、PEMFC性能を犠牲にすることなく触媒担持量を低減させるように三次元的に変化することができる。

【0038】

本発明の担持触媒層の実施形態において、白金濃度は、白金濃度が、（厚さ方向において）膜電解質に近い触媒層においてより高く、（MEA平面において）ガス出口の付近でより高いように三次元的に変化し、アイオノマー（例えば、ナフィオン（登録商標）などのパーフルオロスルホン酸）濃度は、アイオノマー濃度が（厚さ方向において）膜電解質及び（MEA平面において）ガス出口に近い触媒層においてより高く、上記アイオノマーの典型的な平均面積当たり質量が0.012～0.25 mg/cm²の範囲内であるように三次元的に変化する。アイオノマーの含量は、0%～35%、好ましくは10～40重量%の範囲内である。アイオノマー含量の低下は、Ptナノ粒子の均一な分布を提供し、該粒子の凝集を回避し、電気化学的な電気化学的に活性な比表面積を増加させながら、触媒層の厚さを200～2000 nmに低減させる。

【0039】

本発明の実施形態において、担持触媒層は、RSDTを用いて生成された均一に分布された構造を有する一方で、触媒（Pt又はPt合金）、担持体（例えば、炭素）及びアイオノマー（例えば、パーフルオロスルホン酸）が複数の別個のノズルから導入され、ここで、アイオノマーは、同じノズルから同時に担持体に沿って導入されても、担持体混合物を導入した後で付加的に導入されてもよい。

【0040】

本発明の実施形態において、触媒層構造は、膜上に直接設けられた非常に薄く緻密な非担持触媒層（10 nm～500 nm）と、非担持CLの上部に設けられた均一に分布された担持触媒層とを含む二層構造を有する。

【0041】

本発明の別の態様において、層状の触媒材料を含む触媒層構造を形成するための反応スプレー堆積方法であって、触媒材料は、基材上に方向付けられ、パーフルオロスルホン酸などのプロトン伝導性アイオノマー、及び／又は担持体（例えば炭素）粒子を含有する二次スプレーと場合により組み合わせられる、触媒の粒子を含有するガストリームによって形成される、上記方法が提供される。ガストリーム及び二次スプレーは、開示内容が本明細書において参照により組み込まれる、本発明者らの公開されたPCT出願、国際公開第2007/045089号パンフレットに記載されているように、RSDT装置を用いて生成される。触媒層の成長メカニズム及びモルホロジーは、RSDT装置のパラメータ、即ち、前駆体溶液及び懸濁液の濃度、温度及び流量、基材温度並びにクエンチ空気の流量を適宜変更することによって制御される。

【0042】

本発明の実施形態において、非担持触媒層は、可燃性溶媒に溶解した金属有機又は無機前駆体及び膨張ガスを含む混合物の燃焼、その後の得られた蒸気の迅速な冷却（クエンチ）によって得られる。前駆体は、触媒金属と、酢酸、アセチルアセトン又は硝酸との誘導体である。本発明の実施形態において、前駆体の濃度は、1～30 mM、典型的には6～10 mMの範囲内である。このプロセスは、PCT出願、国際公開第2007/045089号パンフレットにおいてより詳細に記載されている。該プロセスは、膜の軟化をもたらす、表面積を増加させる、5～10分間の100～110℃でのPEM基材の熱前処理を含み、120 MPaを超える接着強度によって特徴付けられる非担持触媒層の生成

を可能にする。

【0043】

本発明の非担持触媒層の実施形態において、基材の温度は、 110°C 未満に維持される。クエンチガスは、体積流量が 70slpm である空気、又は加湿空気、若しくは水滴と混合された空気であってもよい。

【0044】

担持触媒層の実施形態において、二次スプレーは、限定されないが液体分散剤に分散された炭素又はセラミックから選択される担持体の粒子を含み得る。上記炭素粒子の質量濃度は、 0.1% ～ 0.5% の範囲内であり得、典型的な値は 0.2% である。代替的には、二次スプレーは、液体分散剤に分散された固体炭素粒子及び／又はパーフルオロスルホン酸などのプロトン伝導性種のアイオノマーを含み得、固体炭素粒子に対するアイオノマーの質量比は、典型的には $0.2\sim 0.8$ の範囲内である。スプレーされる場合、アイオノマーは、 120°C を超える温度に付されるべきではない。

【0045】

担持触媒層の実施形態において、触媒濃度は、同じプロセス質量流量を維持しながら、前駆体材料を含まない同一の溶液に対する前駆体の百分率を線形的に変化させるように一緒に働く2つのシリンジポンプによって、垂直(z)方向において制御される。 x 及び y の動作は、 z 方向に直交する方向において電極厚さと白金担持量とのバランスを特に保つ好適なプログラムによって制御される。これにより、垂直傾斜をも維持しながら、1つの担持量値を平面基材の一方の端部から他方の端部に途切れなく推移させる。典型的な例は、基材の一方の端部では所望の白金の 100% から 80% 、所望の通りに傾斜された中間部分を有する他方の端部では 30% から 20% への垂直傾斜を含む。

【0046】

担持及び非担持の両方の触媒層を作製する方法の実施形態において、国際公開第2007/045039号パンフレットに記載されているRSDT装置では、ノズル又はノズルのアレイは、コンピュータ制御された一連の直交する軸によって基材と平行な平面において移動し、速度は、基材のサイズ及び性質に適合される。別の実施形態において、ノズル又はノズルのアレイは、一方向において移動するが、基材は、別の方向に、これらの方向が直交するように移動する。

【0047】

典型的には、上記の方法は、複数層が触媒濃度勾配を達成するように適用されなければならない特定の従来技術とは対照的に、一回のラン(single run)で触媒層(さらに傾斜)の形成を可能にする。したがって、RSDTによる該勾配の適用は、連続又は非連続の傾斜構造を可能にするが、インクベースの技術は、層間で非連続傾斜を必要とする。

【0048】

本発明の別の態様によると、触媒層構造は、特定のPEM燃料電池用途のために最適化されてもよい。作動条件に応じて、最も良好なPEMFC性能を付与する好ましい触媒層(CL)構造は：担持された三次元傾斜CL(80°C ；相対湿度 $50\%\sim 100\%$ ；反応体ガス H_2/O_2 又は $\text{H}_2/\text{空気}$)；厚さが $150\sim 300\text{nm}$ である超低の非担持CL(80°C ；相対湿度 $10\sim 50\%$ ；反応体ガス $\text{H}_2/\text{空気}$)；二層CL(80°C ；相対湿度 $10\sim 50\%$ ；反応体ガス H_2/O_2)から選択される。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】触媒層を生成するためのRSDT装置の概略図である。

【図2】ガス分布流れ場プレートに沿った二次元平面の触媒傾斜の表示である(より濃い領域は、白金がより多いことを表す)。

【図3】改善された触媒層構造についてCL厚さ方向に勾配を有する、Pt触媒及びパーフルオロスルホン酸アイオノマーの分布の概略表示である。

【図4a】堆積プロセスにおいて、触媒材料(この場合では白金)を含む一次反応体のみを用いてパーフルオロスルホン酸膜上にRSDTによって堆積された、 100nm の厚さ

10

20

30

40

50

の非担持白金触媒層の透過型電子顕微鏡（TEM）像を示す。

【図4b】膜に直接設けられた薄い緻密な非担持Pt層を含む触媒層と、非担持CLの上部に設けられた均一に分布された担持触媒層との二層構造のTEM像を示す。

【図4c】濃度が9.2mMである前駆体溶液から堆積された非担持白金CLの樹枝状／クリスマスツリー様のマイクロ構造の走査電子顕微鏡（SEM）像を表す。

【図4d】濃度が4.6mMである前駆体溶液から堆積された非担持白金CLの柱状マイクロ構造の走査電子顕微鏡（SEM）像を表す。

【図5】白金濃度が低い（3mM）前駆体溶液から堆積された緻密な非担持触媒層のモルホロジーを示す50000Xに拡大されたSEM像である。

【図6】白金濃度が低い（3mM）前駆体溶液から堆積された非担持触媒層の100000Xに拡大されたSEM像であり、結晶成長が速い単離された島を有する緻密な層を示す。

【図7】白金濃度が高い（10mM）前駆体溶液からポリプロピレン基材上に堆積された非担持白金触媒層の100000Xに拡大されたSEM像であり、樹枝状の結晶成長を示す。

【図8】白金濃度が高い（10mM）前駆体溶液からポリプロピレン基材上に堆積された非担持白金触媒層の20000Xに拡大されたSEM像である。

【図9】ポリプロピレン基材上に堆積された非担持白金触媒層の200000Xに拡大されたTEM像である。

【図10】ポリプロピレン基材上に堆積された非担持白金触媒層の189000Xに拡大されたTEM像である。

【図11】伝導率測定のためにRSDTによって生成された、Pt担持量が0.05mgPt/cm²である非担持Pt触媒層（厚さ：～70nm）のTEM像を示す。

【図12】工業用の非担持Pt触媒層（担持量：5mg/cm²、厚さ：～17μm）の断面を示すTEM像を示す。

【図13】a、b、c、dは、ガラス（a、c）及びSiウエハ基材（b、d）上に、T_{ガス}～220℃（a、b）及びT_{ガス}～130℃（c、d）においてクエンチされたPt堆積物によって生成された、非担持白金触媒層のXRDパターンを示す。θ/2θ走査。

【図14】ポリエチレン基材上に、T_{ガス}～130℃においてクエンチされたPt堆積物によって生成された、非担持白金触媒層のXRDパターンを表す。θ/2θ走査。

【図15】高分子基材上の非担持白金触媒層のサーベイX線光電子分光法（XPS）の走査である。

【図16】PE上の、RSDTによる非担持Pt触媒のPt⁰と「酸化された」Pt⁺とのシフトを示す解析を表す。

【図17】工業用の炭素担持Pt触媒粉末（Ettek、40重量%のPt）の解析されたXPSスペクトル（Pt4f領域）を示す。

【図18】種々の基材上にRSDTによって製造された非担持Pt触媒層のXPSスペクトル（Oの1s領域）の、温度による漸進的变化を示す。

【図19】50mV/secで室温にてサイクルされた、0.5M硫酸中、RSDTを介して堆積された、非担持白金触媒層のサイクリックボルタモグラムを示す。

【図20】80℃、200kPaにおいて、100%のRH、261ml/分のH₂及び625ml/分の空気下で、25cm²の活性面積を有する燃料電池技術用試験電池において酸素及び水素を用いた酸素還元反応及び水素酸化に関する、0.05mg/cm²の担持量でRSDTによって適用された担持された均一に分布されたアノード触媒層と、0.2mg/cm²の担持量でインクスプレー法によってGDEに適用されたカソード触媒層とを有する1つの電池の性能を表す。

【図21】80℃で100%のRH下での、燃料電池技術試験における酸素及び水素を用いた酸素還元反応に関する、Pt担持量が0.1mg/cm²である担持された均一に分布されたカソード触媒層の試験を示す。

【図22】酸化剤として空気を用いた、蛇行チャネルの流れ場プレートの電池における、

10

20

30

40

50

Pt 担持量が 0.05 mg/cm^2 及び 0.2 mg/cm^2 である参照 GDE カソードを有する担持された均一に分布されたカソード触媒層の試験結果を示す。

【図 2 3】1 次元傾斜触媒層のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS) を示す。

【図 2 4】ポリプロピレン基材上に堆積された担持触媒層の三次元傾斜を示す。

【図 2 5】基材上の (軸 OX は、MEA のガス拡散層 (流れ場プレート) のガスの入口から出口の方向に相当する) 及び層深きの (軸 OY は、膜からガス拡散層までの CL 厚さ方向に相当する) 左側から右側への距離の関数としての三次元傾斜触媒層についての白金の元素分析を示す。

【図 2 6】図 2 4 に提示した三次元傾斜 CL に沿った Pt Ma ピークの強度の変動を示し、サンプルの左側から右側に堆積された Pt の量の変動を反映する。

【図 2 7 a】種々の担持されたカソード触媒層 (CCL) を有する燃料電池の性能を示す：1 は、三次元傾斜 CCL であり、2 は、均一に分布された CCL である。

【図 2 7 b】種々の担持されたカソード触媒層 (CCL) を有する燃料電池の性能を示す：1 は、三次元傾斜 CCL であり、2 は、均一に分布された CCL である。

【図 2 8 a】100% (a) の相対湿度 (RH) における、二層構造のカソード触媒層 (1) 及び担持された均一に分布された構造 (2) を有する PEMFC の性能を示す。

【図 2 8 b】30% (b) の相対湿度 (RH) における、二層構造のカソード触媒層 (1) 及び担持された均一に分布された構造 (2) を有する PEMFC の性能を示す。

【図 2 9】3 種の異なる構造及び触媒 (この場合には Pt) 担持量での ESA (電気化学的活性表面積) データを示す：A は、すべての構成要素が、 0.1 mg/cm^2 の Pt 担持量で別個のノズルから同時に導入されたときの、RSDT によって作製された担持された均一に分布された CL であり、B は、平均 Pt 担持量が 0.05 mg/cm^2 である担持された三次元傾斜触媒層であり、C は、Pt 担持量が 0.05 mg/cm^2 であり厚さが 2000 nm である非担持 Pt 触媒層。

【図 3 0】RSDT で調製した触媒層の ESA を示す：A は、Pt 担持量が 0.05 mg/cm^2 である 3 次元傾斜触媒層であり、B は、同じ Pt 担持量を有する非担持の超薄 (200 nm) Pt 触媒である。

【図 3 1】非担持触媒の生成のための RSDT 処理の前の、表面の加熱予備処理によるナフィオン 211 NRE 膜の表面粗さを示す。

【図 3 2 a】Si 基材上の、非担持 Pt 触媒粉末 (a) の SEM 像を示す。

【図 3 2 b】Si 基材上の、Sn 30% に Pt が混合された触媒粉末 (b) の SEM 像を示す。

【図 3 3】30% Sn 混合触媒粉末中の Sn 及び Pt の分布を示す高解像度 TEM 像を示す。

【図 3 4】RSDT によって生成された種々の Pt 及び Pt-Sn 触媒層の触媒活性を示す。

【発明を実施するための形態】

【0050】

(発明の詳細な説明)

本発明者らによる同時係属の PCT 特許出願、国際公開第 2007/045089 号パ
ンフレットには、コーティングなどの粒子状材料の反応性スプレー堆積のための装置であ
って、平行するガスによって包囲された液体原材料は、ノズルから排出され、ここで、燃
料及び酸化剤と混合され、着火されて、堆積用基材に対して方向付けられた燃焼されたス
プレー/火炎を形成する、上記装置が開示されている。本発明を検証するために以下のよ
うに設計された記載の試験において、触媒層は、この反応性スプレー堆積技術 (RSDT)
によって生成される。RSDT プロセスは、複合体電極層の形成を最適化して、PEM
FC 用の新規な電極触媒及び触媒層を生成するように開発されてきた。該装置を図 1 に示
す。

【0051】

(溶媒と混合された) 多量の液体前駆体が供給される。前駆体は、有機金属種、無機金

10

20

30

40

50

属種、スラリー又は高分子種であり得る。溶媒は、水性溶媒であっても有機溶媒であってもよく、プロパン、ジメチルエーテル又は二酸化炭素などの追加の溶解／液化ガスを含有していてもよい。

【0052】

前駆体溶液は、超臨界温度まで予熱される。過熱された液体前駆体溶液は、加圧下で保持されて、開口管24内にポンピングされる。次いで、流体は、開放口26及び出口28を有する開口管24を通過する。開口26の直径（又は、非円筒状管の場合にはサイズ）は、出口28の直径よりも大きい。チャンバ30は、管24を包含する。管24は、フィッティング31を介してチャンバ30に対してシールされている。

【0053】

開口管24は、従来の金属材料から製造することができ、又はサーメット堆積などの用途では、黒鉛などの好適な耐熱性の非金属材料で置き換えられて、より高温の堆積媒体を可能にすることができる。管は徐々に減少する直径を有する必要はなく；代わりに、管の内側のサイズは、例えば、内部接続されたテレスコープ管を用いることにより、段階的に変化することができる。

【0054】

示した実施形態において、管24の大きい方（入口側）の内径は、約0.006インチ、即ち、0.15mmであった。小さい方（出口側）の内径は、約0.004インチ、即ち、0.1mmであった。入口から出口までの管の長さは、約4インチ（10cm）であった。

【0055】

誘導加熱器32は、チャンバ30を包囲して、フィードバック制御器34を介するプロセスストリームの温度を維持する。管24の温度は、温度制御器35によって制御される。圧力（ポンプ（図示せず）によって供給される）、場合による溶解／液化ガス及び（誘導加熱32による）入熱を組み合わせることで、固体、液体若しくはガス又はこれらの相の混合物のいずれかであり得る均一なプロセスストリーム36の形成を助ける。このストリーム36は、処理（即ち、燃焼を伴わないスプレー）のために直接用いられるか、又は、出口28の周囲に取り付けられたパイロットバーナー38を介して若しくはその付近に導入されるかのいずれかであり得る。

【0056】

システムは、HPLC（高速液体クロマトグラフィ）及びRESS（超臨界スプレーの急速な膨張）産業において、前駆体溶液の保存及び送達のために容易に利用可能である既製の構成要素を採用することができる。

【0057】

チャンバ30は、誘導コイル32の短絡を防止して、シースガス40のためのチャンネルを通す機能を果たす。ガス40は、接続部42を通してチャンバ30に入り、テーパ状のノズル出口44においてチャンバを出る。ガス40は、プロセスストリームの噴霧を形作り、加速し、補助する作用をする。剪断力は、チャンバ30の出口44から出るガス40の通過によって管24を出るストリーム36に負荷され、該力は、堆積媒体と、平行する（シース）ガス40との激しい混合を促進する。

【0058】

加熱器32は、管24を流れる流体だけでなくガス40の両方の所望の温度を維持するように、設置されることに注意されたい。

【0059】

超臨界流体の形成は、特定された設備を用いた堆積には必要ではないが、超臨界流体が特定の堆積のために所望される場合において、このような場合には、誘導加熱器（図示せず）が温度を維持するために用いられる。

【0060】

液滴36は、パイロットライト38に向けて方向付けられ、燃焼されて火炎54内に入る。燃料及び酸化剤は、これらが燃焼されるパイロットバーナーアセンブリ55に管類に

10

20

30

40

50

よって方向付けられる。

【0061】

パイロットバーナーアセンブリ55は、出口の周囲に同心円状に配置され、燃料及び酸化剤が方向付けられる例えば8個のホールを有するブロックからなる。パイロットバーナーアセンブリ55は、ノズル120の本体内に一体化されていてもよく、全く別個の本体からなっているもよい。火炎54は、基材56において方向付けられており、該基材は、加熱器（図示せず）によって場合により加熱され得るホルダ58に取り付けられている。

【0062】

システムのための原材料は、液化ガス及び／又は有機液体混合物中に溶解した前駆体からなることができる。成功裏にスプレーされた液化ガスは、プロパン、二酸化炭素及びジメチルエーテルを含む。液化ガスは、前駆体を溶解する能力及び物理的特性をベースにして選択される有機溶媒と組み合わせられてもよい。物理的特性として、限定されないが、より微細な噴霧化を可能にする特性（沸点、粘度、表面張力など）が挙げられる。ポンピング及び保存構成要素は、利用可能な既製のものであり、ノズル内に導入される前には最大で680バールの極めて高圧及び最大で150℃の温度、加熱器32と接続されて利用されるときにはノズル内ではるかに高い温度を可能にするように選択される。第1に、溶解された前駆体の分解温度は、管24内の溶液温度を制限する。したがって、前駆体の調製に用いられる溶媒及び特定の前駆体の数は、温度の上昇及び超臨界流体の優れた溶媒化特性に起因して増加する。

【0063】

先に言及したように、得られるスプレー36は、次いで、燃焼され得るか、又はスプレープロセスにおいて直接用いられ得る。燃焼されたスプレーは、火炎54を生成し、該火炎は、スプレー36及び火炎54のためのコリメータとして作用する二次的なオリフィス44の使用によって形作られ得る。チャンバ30の、円錐状に狭く、平行するオリフィス44には、層流火炎を乱流レジメ（regime）内に戻す加熱されたガス40が供給される。該ガスは、リザーバから供給されて、加熱器（図示せず）によって加熱される。

【0064】

火炎54は、薄膜堆積用の基材56の上に直接位置付けられるか、又はナノ粒子の収集のために粒子収集システム（図示せず）において用いられるかのいずれかであり得る。

【0065】

図1に示すように、火炎は、火炎54において反応物を凍結するために、非引火性ガス又は液体媒体によってクエンチされ得る。水、空気又は窒素は、媒体として用いられて、モルロジー及びサイズなどの粒子特性の制御のために種々の点において反応を停止することができる。スプレー方向に対してある角度又は直立に並べられた多数の空気ストリーム、いわゆるエアナイフ72が用いられて、乱流混合環境を作り出しながら、短距離で火炎をクエンチする。この乱流混合領域を用いて、基材への堆積の前にプロセスストリームを均等に冷却して粒子の凝集を防止する。代替的には、圧縮空気源74からブロウ76を通して供給される空気ストリーム72を、火炎スプレーストリームに対して接線方向に方向付けることができ、いわゆるエアホーンを作り出す。各場合において、媒体70は、火炎スプレーに対して横に方向付けられるべきである。

【0066】

クエンチストリームの位置付け、流量、速度及び形状は、接着及び堆積効率に影響する。基材温度は、クエンチシステムの導入により劇的に低減され、クエンチ位置及び流量の両方に依存する。プロセスストリームを短距離で冷却することにより、ノズルアセンブリを従来の方法におけるよりも基材のはるかに近くに位置することができ、所望の堆積モルロジーを維持しながら堆積効率を増加させる。

【0067】

同時堆積の用途では、ガス噴射噴霧器を用いて追加の材料をプロセスストリーム内に導入する。上記のクエンチシステム72、74、76は、プロセスストリームを十分に冷却し、乱流混合ゾーンを作り出して、堆積ストリームに追加の材料を均一に添加することを

可能にすることが意図される。クエンチシステムの調整可能な性質に起因して、PEMFC電極において用いられるアイオノマーなどの追加の材料は、低い融点を有することができ、又は他の場合には温度感受性であり得る。同時堆積アセンブリは、スプレーされるべきスラリーの容器78を含み、80は、追加のスラリースプレーのストリーム82を送達するためのノズルを表す。

【0068】

この同時堆積の変形例として、炭素を堆積ストリーム内に添加することで、高い活性表面積を有する白金コーティングされた炭素粒子の形成を可能にする。

【0069】

操作において、火炎を基材により近くする制御された小さな増分ステップを含む加温プログラムは、基材の温度プロファイルにわたって繰り返し可能で正確な制御を可能にする。溶解された前駆体を差し引いた溶液（ブランクとして指定される）を堆積の予備加熱段階に用いる。適切な基材温度に到達すると、バルブを切り替えて、溶解された前駆体を含む溶液に変更する。これにより、接着のために最適化された温度で行われるべき堆積の開始を可能にする。同様に、堆積の終わりに逆のを行うことができる。

【0070】

触媒層の傾斜

図2は、触媒をガス入口及び出口に対して平面基材（流れ場プレート）にどのように堆積することができるかを図式的に示す。反応体ガスは、膜／触媒基材（当該図には示さず）の表面領域全体にわたる蛇行チャネルの入口部と出口部との間を直線状に流れることを余儀なくされる。この図において、より濃い領域は、より高い触媒濃度を表す。この堆積のアレンジメントは、触媒（典型的にはPt又はPt合金）及び担持材料（炭素）のさらに目標とする使用を可能にし、このとき、反応体の拡散及び活性化の制限を最小限にすることが最も必要とされる。ガスの入口に近い位置では、 O_2 濃度がより高く、低い触媒担持量が必要とされるが、ガス出口では、 O_2 濃度がより低く、還元反応速度を改善するためのより高い触媒担持量が必要とされる。出口から入口方向に触媒担持量が増加する触媒層の勾配は、均一に分布された触媒層に関して同じ触媒担持量でより高いMEA PEMFC性能を達成することを可能にする。

【0071】

さらに、本発明により最適化された触媒層の形成は、垂直／厚さ方向での触媒の傾斜を必要とする；図3を参照されたい、その結果、触媒及び二次反応体を増加させた組成制御深度を、電解質又はガス拡散層に対して垂直方向により高く又はより低く of のいずれかで変更することができる。

【0072】

本発明者らは、電解質層の付近により多量の白金及びアイオノマーを選択的に配置することで、最も必要とされるより多くの触媒を置くことができることを見出した。従来の処理技術は、インク内に混合され、ガス拡散電極又は電解質膜上にスプレー又はスクリーン印刷される所定の触媒及び担持体に依存する。したがって、触媒担持量及び電極の厚さは、インク中の炭素上の白金の重量％と密接に結び付けられる。重量％が低いと、所与の最小の担持量を得るにはより厚い電極が必要とされる一方で、Pt/Cの百分率がより高いと、従来の処理ステップの際に、凝集及び活性表面の損失に悩まされる。RSDTは、溶液ベースの担持触媒の特有の制限に影響されない。なぜなら、該触媒が、蒸気相からの凝縮によって合成され、次いでその後、制御された様式で電子伝導相及びアイオノマー相と（空中で）混合されるからである。触媒及び担持体の適用は、基材への堆積の前にドライプロセスによって行われる。

【0073】

新規な三次元傾斜構造を達成するために、2つのポンプがプログラムされて、溶液を含む前駆体と前駆体を差し引いた該溶液との比を時間内で変化させる。これらの比は、一方の液体の、RSDTノズルを出る他方の液体に対する希釈及び／又は濃度に関して、必要に応じて制御される。さらに、RSDTノズルを通して注入されないがクエンチステ

10

20

30

40

50

ップの前又は後のいずれかに反応性スプレー内に二次的な手段によって導入されて一次反応体ブルームを冷却する第2の反応体の相対比を変更することができる。これらの方法の改変は、垂直方向の連続傾斜を可能にする。値及び勾配斜面は、一次反応体の濃度、流量及び動作パターンに依存する。

【0074】

クエンチ後の二次反応体の同時堆積が一次反応体の性質（組成）、量及び速度から全体に独立していることがさらに明確にされるべきである。第2のノズルセットが追加されて、パーフルオロスルホン酸などの追加のアイオノマーをスプレーし、炭素／白金細孔間のアイオノマーの良好な浸出を保証することができる。

【0075】

一次及び二次反応体のいずれもが、純粋な元素、化合物又はこれらの混合物であってもよい。最終生成物中の一次及び二次反応体の組成は、溶液（原材料）中に存在する前駆体の性質及び量によって、並びにこれらの前駆体溶液がプロセスに導入される供給速度によって制御される。二次反応体は、混合物として導入されてもよく、個々のノズルを通して独立して導入されてもよい。一次及び二次反応体の組成、量及び速度は、線形的に、非線形的に、連続的に、又は段階的に、互いに独立して変動することができる。これにより、一次及び二次反応体のそれぞれ個々の構成要素の速度及び組成が独立して制御されることを可能にする。このようにして、機能的表面の二次元（2D）及び／又は三次元（3D）勾配を作り出すことができる。

【0076】

実施例1：非担持白金触媒層

RSDT法の変形例は、担持体又はアイオノマーを、高分子基材、即ち、膜上に直接有さない触媒層の堆積を可能にする。

【0077】

図4aは、堆積プロセスにおいて、触媒材料（この場合には白金）を含む一次反応体のみを用いてナフィオン（登録商標）膜上にRSDTによって堆積された、100nm厚の非担持白金触媒層の透過型電子顕微鏡（TEM）像を示す。

【0078】

図4bは、膜に直接設けられた超薄（45～90nmの厚さを有する）の緻密な非担持Pt層を含む触媒層と、非担持CLの上部に設けられた均一に分布された担持触媒層とを含む二層構造のTEM像を示す；一次反応体は、最初に堆積された触媒材料（この場合には白金）（左上角にある薄い黒線）を含み、続いて一次（この場合には白金）、二次（炭素）及び三次（この場合にはパーフルオロスルホン酸アイオノマー）材料を含む第2の層を含む。

【0079】

図4c及び4dは、9.2mM（c）のPt濃度及び4.6mM（d）の濃度を有する前駆体溶液から堆積された非担持白金CLのマイクロ構造の走査電子顕微鏡（SEM）像を示す。

【0080】

図4cは、9.2mMの濃度を有する前駆体溶液から堆積された非担持白金CLの樹枝状／クリスマスツリー様マイクロ構造を示す。

【0081】

図4dは、4.6mMのより低い濃度を有する前駆体溶液から堆積された非担持白金CLの緻密な柱状マイクロ構造を示す。

【0082】

触媒層は、非担持触媒粒子（炭素不含）を含む。6mM～10mMの範囲のPt濃度を有する前駆体からのRSDT堆積は、島状成長メカニズムによって形成され、ツリー様要素の枝間の多数の接点及び触媒層にわたっての均一な細孔分布によって特徴付けられる制御された樹枝状及び／又はクリスマスツリー様マイクロ構造（図4c）を生成する。このようなタイプのマイクロ構造は、効率的な電子輸送、300～350S/cmの範囲の高い伝

10

20

30

40

50

導率、及び $80 \sim 92 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の電気化学的に活性な増加した比表面積（図 18 を参照されたい）を、 $0.1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下の触媒担持量において付与する。

【0083】

6 mM 未満、詳細には $2 \sim 5 \text{ mM}$ の範囲の濃度を有する前駆体から堆積された非担持白金 CL の緻密な柱状マイクロ構造（図 4 c）は、 $60 \sim 70 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲のより低い電気化学的活性表面積及びより低い電子伝導率を示す。

【0084】

溶液中の材料の濃度などの処理パラメータを制御することで、RDS T は、非担持触媒層のマイクロ構造の形状、サイズ及び気孔率（細孔の数、細孔構造（マイクロ、メソ、マクロ）及び疎水性細孔対親水性細孔）を制御することを可能にし、該形状、サイズ及び気孔率は、表面特性、電気化学的活性表面積、及び厚さを決定し、PEMFC の性能、即ち、水の輸送、及びガス輸送に影響を与える。

【0085】

白金有機金属化合物、通常、白金アセチルアセトネート（p t - a c a c）は、液体及び液化ガスを含む二元溶媒溶液内に溶解される（液化ガスは、室内温度／圧力では気体であるが、 $50 \sim 200 \text{ psi}$ の僅かに上昇した圧力では、室温で液化するという特質である）。濃度は、 $0.01 \text{ mM} \sim$ 過剰量の 75 mM の範囲である。一実施形態において、溶媒は、トルエンであり、液化ガスは、プロパンである。 $5 \sim 50\%$ プロパンの比は、 $4 \text{ ml} / \text{分}$ で、白金 - a c a c の堆積に理想的であるとして特定されている、 $20 \sim 40$ 重量 % であることが一般的である。溶媒は、価格、溶媒化能力及び噴霧化特徴、例えば、密度、表面張力及び沸点をベースにして選択される。次いで、前駆体溶液は、シリンジポンプ内に充填され、RSD T システムは、強化される。前駆体溶液の流量は、実験室規模の設備では $1 \text{ ml} / \text{分} \sim 10 \text{ ml} / \text{分}$ の範囲である。白金のみの堆積では、複合体溶液のスプレーノズルがターンオフされ、RSD T 火炎がエアナイフによってクエンチされる。 $50 \sim 80 \text{ L} / \text{分}$ のクエンチ空気流量を用いて、基材からノズルまでの作動距離、 150 mm 、が選択される。エアナイフは、二重の垂直平面アレンジメントに限定されず、エアホーン型の環状設計を含むこともできる。空気の体積は、 $> 1300^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 以下の温度をもたらすように調整され得る。パーフルオロスルホン酸をベースとする膜上の堆積では、基材温度は、 100°C と 160°C との間に維持される。

【0086】

非担持触媒層の堆積では、厚さ及びモルホロジーが堆積時間及び溶液濃度によって制御される。 $0.003 \text{ nm} / \text{分} \sim 20 \text{ nm} / \text{分}$ の堆積速度が $25 \sim 144 \text{ cm}^2$ の堆積面積にわたって成功裏に得られた。白金の表面化学は、XPS により分析され、バルク触媒相は、X線回折分析によって確認された。

【0087】

触媒層のモルホロジーは、溶液濃度、及び火炎を通る対応する白金フラックスによって制御され得る。濃度がより高いと、より多孔性で樹枝状の又はクリスマスツリー様のタイプのマイクロ構造が与えられる一方で、濃度がより低いと、より緻密なフィルムになりやすい。図 5 及び 6 は、前駆体中 3 mM の白金での堆積の結果を示す。図 7 及び 8 は、通常よりも高い前駆体濃度 ($> 10 \text{ mM}$) から堆積された白金の SEM 像を示す。マイクロ構造はまた、基材温度によって調節することもでき、より高い温度では緻密なマイクロ構造になりやすい。

【0088】

図 9 及び 10 中の像は、RSD T を用いてポリプロピレン上に直接 RSD T によって堆積された白金を高倍率で示す。像は、薄い $75 \sim 90 \text{ nm}$ 厚のサンプル部分をマイクローム上に作製し、次いで Hitachi H7600 透過型電子顕微鏡を用いて撮像することによって採取した。図 10 は、網目構造において一緒に緩くグループ化された、種々のサイズ $< 20 \text{ nm}$ の白金粒子状物質の層であると見られるものを示していることに注意されたい。これらの像は、開放雰囲気プロセスにおいて、緻密でない、高表面積の白金を、熱的影響を受けやすい基材上にその場で堆積させる（一連の作動条件下での）RSD T の

能力を表す。

【0089】

RSDTによって担持されていないいくつかの触媒層の電子伝導率を、アイオノマーが添加されていない 0.05 mg/cm^2 のPt担持量で測定した。これらのサンプルは、いずれの炭素担持体も含有しなかった。結果を以下に列挙する：

【0090】

【表1】

触媒層のタイプ	Pt 担持量 mg/cm^2	抵抗値 (Ω)	厚さ (μm)	ρ (Ωcm)	σ (S/cm)
RSDTによる非担持 PtCL	0.05	498	0.1	0.0031	321.8
インクスプレーコーティングされた非担持PtCL (工業用)	598	520	25	0.003	300

10

【0091】

RSDTによる非担持触媒層は、白金などの金属で予測され得るような非常に高い伝導率を示した。室温での白金の固有の伝導率は、 94 kS/cm である。RSDTによって担持されていない 0.05 mg/cm^2 の白金CLによって得られた結果は、適正量の気孔率及び薄い十分な構造では、CLにおいてプロトン伝導性のアイオノマー構成要素を使用することが、燃料電池の機能化には必要でない場合があることを示唆している。この提案されたプロトン伝導メカニズムでは、イオン種が水を介して移動する。RSDTのサンプルの性能を市販の非担持Pt触媒サンプルの性能と比較すると、RSDTによる非担持CLの伝導率(図11)は、厚さが約250倍であり約100倍高い担持量を有する工業用のサンプル(図12)の伝導率と同等である(RSDTでは約70nmであるのに対して工業用の触媒サンプルでは約 $17\mu\text{m}$ であり、RSDTでは 0.05 mg/cm^2 であるのに対して該工業用のサンプルでは約 5 mg/cm^2 である)。

20

【0092】

本発明者らは、非担持CLが高い伝導率を達成するためには、特に、 $6\sim 10\text{ mM}$ の範囲の比較的高い濃度のPt前駆体及び $0.01\text{ nm/分}\sim 10\text{ nm/分}$ の範囲の堆積速度の、特定のRSDTレジメが適用されるべきであることを見出した。

30

【0093】

実施例2：白金の組成及び相の確認

XRD分析を実施して、RSDTによって生成された触媒コーティングの相の組成を調査した。基材は、明確なスペクトルを得、また、起こり得る干渉を排除するために、参照無機基材及び有機高分子基材の両方を含む。

【0094】

非晶質(ガラス)及び結晶質(単結晶Siウエハ)の無機基材上のコーティングは、高分子基材での堆積に典型的である $100\sim 220^\circ\text{C}$ の堆積温度範囲をカバーした。結果は、基材の性質に関わらず温度範囲全体にわたって多結晶Pt相が存在することを明確に示す(図13)。

40

【0095】

有機高分子基材上にコーティングされたPt層のXRDスペクトルを図14に示す。Ptパターンを明確に見ることができる。残りのパターンに対して高強度のPt(111)回折ピークは、RSDTによる非担持触媒層がPt結晶子の選択的(111)配向を示すことを示唆している。

【0096】

XPS実験

触媒活性は、ある特定の材料の表面特性である。したがって、表面化学は、触媒適用に重要である。

50

【0097】

表面の組成をX線光電子分光法（XPS）によって調査した。また、該技術によって、表面原子の電子の結合エネルギーを測定することもでき、どの原子が表面上に存在するか、及び該原子がどのように相互作用するかを示す。典型的なPtコーティングされた高分子サンプルの全体のサーベイスキャン（survey scan）を図15に示す。

【0098】

サーベイにより、サンプルの表面に存在するものとしてPt、C、O及びNが同定される。C、N及び一部のOは、分析アーチファクト（artefacts）（サンプル操作の際の大気汚染）である。

【0099】

RSDTによるコーティングの主な特徴は、Pt種の主なピークの強いシフト（図16においてPt（+）として注記）、及びXPSスペクトルのPt4f領域の解析において、より高いエネルギーの一連のピークとして見ることができる表面修飾されたPt層の存在（図16においてPt（++））である。

【0100】

ピークのシフトは、ナノサイズの粒子を有する分散された材料において典型的には起こる。この効果は、製造者が約3～4nmのPt粒子サイズを主張する、Etakの40重量%がC担持されたPt触媒のような工業用の触媒のXPSスペクトルのPt4f領域において存在する（図17）。

【0101】

この効果により、RSDTがナノサイズの分散されたコーティングを生成することが二次的に確認される。

【0102】

一連の試験において、プロセスにおいて用いられる温度範囲（100～220℃）にわたってPtコーティングの表面化学の漸進的変化が観察され、結果を図18に示す。

【0103】

Oの1sのピークの漸進的変化は、高温（220℃）で化学吸着された酸素種と低温（150℃未満）で物理及び化学吸着された酸素原子との間の明確な差を示す。このような化学吸着された酸素化された種は、低温で高活性なPt（ナノサイズのPt粒子）に特有のものであり、温度の増加と共に分解することが公知であり、高温（通常は300℃を超える）では「明確な」Pt表面を残す。

【0104】

電気化学的方法

電気化学的活性の証拠を提供するために、白金層をガラス状炭素電極上にRSDTから直接堆積させた。電極を室温において0.5Mの硫酸中に置き、サイクリックボルタモグラムを記録した。多結晶Ptにおいて典型的な水素吸着／脱着特徴は、より正側の電位での電極のサイクルの前に見られる。このことは、触媒層の再構成を結果として生じ得るより活動的な電圧にサイクルされる前であっても固有の活性を示唆している。

【0105】

図19において、各サイクリックボルタンメトリ（CV）曲線は、10サイクルの結果である。電圧を開始の最大の0.6Vから0.1Vずつ変化させた。これらの結果から、本発明者らは、規則的な多結晶の白金参照の配向に比べてはるかに好ましい（111）配向を有して、非常に活性なPt層が形成されることを見出している（1.5Vで最終サイクル）。

【0106】

RSDTによって調製した層及び参照の両方が、約0.27VにおいてPtピークを示す。緻密でない樹枝状又はクリスマスツリー様のマイクロ構造を有する、RSDTによる非担持カソード触媒層は、CV曲線を用いてH₂吸着／脱着ピークから測定した、Ptの高い電気化学表面積（ESA）を実証する。RSDTによる非担持触媒層に典型的なESAは、Ptが80～92m²/gの範囲であり、インクベースの方法によって得られる非担

10

20

30

40

50

持 C L に典型的な値の 2 倍を超える。

【0107】

実施例 3：三元複合体－白金、炭素及びパーフルオロスルホン酸ベースのアイオノマーの堆積

白金のみの堆積について列挙した手順に従い、プロセスを改変して、二元複合体溶液を白金火炎プルームに添加して、担持された均一に分布された三元複合体 C L を生成することができる。本発明者らは、二次的な、市販のスプレーノズルセット (E F D - i n c .) を用いて、火炎中心線に対して $80 \sim 30^\circ$ の角度で二元構成要素を導入する。二元混合物は、所与の比の炭素粉末 (例えば V u l c a n X C - 7 2 R) 及びパーフルオロスルホン酸を好適な溶媒中で混合し、混合物を超音波処理し、P t 粒子を含有するガスプルーム内に直接スプレーすることによって形成する。

10

【0108】

炭素／アイオノマー溶液及び白金金属のフラックス速度を、このプロセスにおいて切り離す。非常に特異的な白金対炭素比は、白金又は炭素のいずれかの出発濃度を固定することによって簡単に達成することができる。同様に、アイオノマーの組成も、必要に応じて調整することができる。堆積時間を、用いた動作プログラムのタイプ、基材のサイズ及び最終的な所望の触媒担持量 (mg / cm^2) によって決定する。 81 cm^2 の堆積面積全体にわたって 20 重量%の P t / C 及び $4 \text{ ml} / \text{分}$ の流量を有する三元複合体では、120 分の堆積時間が、システムのアラインメント及び溶液濃度に応じて $0.1 \sim 0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の白金担持量をもたらす。これに従い、炭素担持量は、 $0.5 \sim 1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の範囲内である。実際には、炭素とアイオノマーとの比を、白金フラックスに対して調整して、堆積時間を決定するが、白金フラックスも同様に、固定された炭素フラックスに適応するように簡単に変更することができる。電極におけるパーフルオロスルホン酸アイオノマーの担持量は、 $0.07 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 0.9 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の担持量を有する全電極の 10 ～ 60 重量%で変動する。

20

【0109】

R S D T システムを用いて、白金、炭素、及びパーフルオロスルホン酸ベースのアイオノマーを、ナフィオン (登録商標) 211 N R E 膜上に直接堆積させた。次いで、該膜をアノードに関して従来のプロセスによってコーティングして、蛇行 (serpentine) チャネルを有する燃料電池技術用電池において試験した。

30

【0110】

燃料電池試験は、R S D T によって担持された均一に分布されたアノード触媒層を有する P E M F C の高い性能、特に、図 20 に示すような $0.10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の低い P t 担持量で $1 \text{ A} / \text{cm}^2$ で 0.62 V の高い電圧を実証した。

【0111】

図 21 は、三元複合体をベースとする、R S D T によって担持された均一に分布されたカソード触媒層の電池性能を示す。 $0.1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の P t 担持量、 $10 \mu \text{m}$ の層を有する C L の試験は、100%の R H、 0.26 S L P M の H_2 及び 0.62 S L P M の O_2 下で 80°C 、周囲圧力において、 25 cm^2 の活性面積を有する燃料電池技術用試験電池において空気及び水素を用いて直線状のチャネル電池において実施した。

40

【0112】

このような低い担持量での $1 \text{ A} / \text{cm}^2$ で 0.66 V の電圧は、P E M 性能において最先端の性能を表す。 H^+ の吸着／脱着の電気化学的表面積を駆動電池方法によって収集した。算出された電気化学的活性表面積の値は、 $87 \text{ m}^2 / \text{g}_{\text{Pt}}$ であった。

【0113】

図 22 に示すような、性能の劇的な改善である、 $0.05 \text{ mg} / \text{cm}^2$ のカソード担持量への担持量のさらなる低下も示され、このとき、 $0.05 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の低い担持量において $1 \text{ A} / \text{cm}^2$ で 0.60 V の高い電圧が示される。 $5 \mu \text{m}$ の層である、P t、炭素及びアイオノマー (パーフルオロスルホン酸) の三元複合体をベースとする担持カソード C L の試験は、100%の R H、 4 S L P M の H_2 及び 8 S L P M の O_2 下で 80°C 、周

50

囲圧力において、 25 cm^2 の活性面積を有する燃料電池技術用試験電池において空気及び水素を用いて直線状のチャンネル電池において実施した。

【0114】

実際には、燃料電池は、酸素よりもむしろ空气中で稼働する。

【0115】

図22は、 80°C 及び 100% のRH、並びに周囲圧力において、空気/ H_2 で作動するRSDT三元複合体CLの電池性能を示す。 $5\text{ }\mu\text{m}$ の厚さである、 0.05 mg/cm^2 のカソードCLの試験は、 25 cm^2 の活性面積を有する燃料電池技術用試験電池において空気及び水素を用いて直線状のチャンネル電池において実施した。 1 A/cm^2 における性能は 0.60 V である。

10

【0116】

実施例4：触媒の傾斜

触媒（この場合には白金）を、PEM膜により近いより高い濃度からガス拡散層により近接したより低い濃度まで濃度を変化させて堆積させた。純粋な勾配堆積では、Pt/C比を $5\text{ }\mu\text{m}$ の厚さにわたって1.5から0に低下させた。このことは、 4 ml/分 の2～5mMのPtストリームを徐々に低減させると同時に第2溶液を送達ライン内で増加させることによってRSDTノズル中の白金濃度を希釈させることによって達成された。第2溶液は、白金を含有しないことを除いて第1溶液と同一である。全体の流量は、白金流量の低減が、それぞれ、溶質フラックスを低下させるが固定された溶媒フラックスについては第2溶液の対応する増加によって満たされるように、 4 ml/分 に固定した。 -0.0009 mg/cm^2 －分の可変白金フラックスを1時間にわたって用いて、得られる白金担持量をICPによって決定したところ、 0.045 mg/cm^2 であった。これは、 200 mg/cm^2 － cm_z －方向のz方向の勾配に相当する。

20

【0117】

第2の一連の実験を1.5のPt/C重量%比で開始させ、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の厚さにわたって0.1まで低減させた。 -0.0009 mg/cm^2 －分の可変白金フラックスを2時間にわたって用いて、得られる白金担持量をICPによって決定したところ、 0.103 mg/cm^2 であった。これは、 200 mg/cm^2 － cm_z －方向のz方向の勾配に相当する。

【0118】

代替的に、本発明者らは、白金フラックスを一定に保ち、時間の関数として炭素を増加させることによってPt/C重量%比を変化させて、同様の結果を達成した。

30

【0119】

実施例5：触媒の垂直傾斜

サンプルを $5\times 5\text{ cm}$ のマスクの後方に置き、触媒層を、RSDTプロセスにおいて、白金フラックス全体の -0.27% ／分の勾配を用いて堆積させた。典型的には、全体の濃度は、 4 ml/分 で6mMである。この実験を368分間行ったところ、反応ストリームにおいて白金が 100% から 0% に変化することが示される。垂直傾斜の像及び関連するEDSスペクトルを図23に見ることができる。垂直方向に約 $2.2\text{ }\mu\text{m}$ の長さにわたっての、PtM_bラインでの計数率は、検査した距離の全体で矢印方向に白金が低減することを示す。サンプルのICP分析により、白金担持量が 0.108 mg/cm^2 であることが確認された。予測される白金担持量は 0.1 mg/cm^2 であった。

40

【0120】

実施例6：触媒の3D傾斜

ポリプロピレンのストリップを、白金、炭素及びアイオノマーの三元複合体をベースとする3次元傾斜の担持触媒層の堆積のための基材として用いた。3次元傾斜は、図24に示すように、白金触媒の垂直傾斜及び基材の長さ全体にわたっての線形状傾斜の両方を含んだ。サンプルを対のシリンジポンプセット及びRSDTプロセスによる動作プログラムを用いることによって製造した。白金のフラックスを、意図する堆積ゾーン全体にわたってノズルスプレー領域をゆっくりと移動させながら、固定した間隔で制御した。 0.44

50

%／分の割合で白金のフラックスを低減させながら、ノズルを100cm／分の速度で1×8cmの矩形中で移動させた。矩形パターンを50回繰り返し、次いで全パターンを1.1cmずつ右側にシフトさせた。このパターンを全フラックスの20％が達成されるまで継続させた。全堆積時間は180分であった。左側から右側への組成傾斜を検証するために、図24に示すように、マスクの左側から0.5、3、5、7、9、11、13及び15cmで穿孔させた。担持数は、各位置における1／4インチの穿孔部の組成分析を示す。百分率は、混合ポンプから算出されるように、横位置での全白金フラックスのパーセントを表す。x方向の勾配（左側から右側）は、 $0.0053\text{ mg/cm}^2 - \text{cm}_x - \text{方向}$ である。z方向における対応する勾配は、 $190\text{ mg/cm}^2 - \text{cm}_z - \text{方向}$ である。PtMaピーク強度のEDXS測定を、上記の組成サンプルと同じ位置で採取した直径が1／8インチのサンプルにおいて約50×50μmの領域を走査することによって実施した。

10

【0121】

図25は、走査領域に存在するPtの量に直接関係し得るPtMaピーク強度の変動を示す。組成分析（図26を参照されたい）及びEDXS測定の両方により、堆積の際に、Ptフラックスのプログラムされた変動に相当するサンプルの長さと共にPtの測定量が連続して低下することが示唆される。

【0122】

実施例7：PEMFC性能へのカソード触媒層勾配の効果

サンプルを分析用のPEMFC試験場に置いた。試験結果を図27に提示する。RSDTによって適用される平均カソード担持量は、 0.1 mg Pt/cm^2 であり、従来のスプレー技術によって適用されるアノードは、 0.4 mg Pt/cm^2 であり、パーフルオロスルホン酸アイオノマーの平均含量は30重量％であった。燃料電池評価を、 H_2/O_2 中、80℃の温度にて、（a）100％のRH及び（b）30％のRH下、ナフィオン211膜で実施した。平均アイオノマー担持量は、 0.8 mg/cm^2 であった。アノード流量2SLPM、カソード流量5SLPM。直線流チャンネルを有する、燃料電池技術のハードウェアを用いた。

20

【0123】

曲線1は、反応体ガスとして酸素及び水素を用い、RSDTによって均一に分布された担持触媒層を備えたPEMFCの性能を示し、曲線2は、PEMFC中の三次元傾斜触媒層の効率を示す。三次元傾斜CCLを含むPEMFCは、ある特定の作動条件：温度80℃及び相対湿度50～100％（図27a）において、均一に分布されたCCLと比較して実質的な性能の利点を実証する。0～50％の範囲の低い相対湿度では、均一に分布された担持CCLの全体にわたって三次元傾斜した担持触媒層の触媒活性における利点が、あまり顕著ではない（図27b）。

30

【0124】

実施例8：PEMFC用の二層のカソード触媒層

図28は、膜の界面にある超薄（200nm）の緻密なPt層と均一に分布された触媒層でトッピングされた触媒層とを有する二層触媒層構造の燃料電池性能を示す。燃料電池の評価を、電池温度80℃、（a）100％のRH及び（b）30％のRHで、ナフィオン211膜において H_2/O_2 中で行った。アノードのPt担持量は 0.4 mg Pt/cm^2 であった。カソードのPt担持量は、 0.1 mg Pt/cm^2 であり、ナフィオンの担持量は、 0.8 mg/cm^2 であった。アノード流量は2SLPMであり、カソード流量は5SLPMであった。直線流チャンネルを有する、燃料電池技術のハードウェアを用いた。50～100％の範囲の高い相対湿度において、二層構造のカソードCCLは、均一に分布された担持CCLとほぼ同じ触媒活性を示す（いずれもRSDTによって生成される、図28bを参照されたい）。しかし、低い相対湿度、0～50％のRHでは、二層CCLを有するPEMFCは、従来の1層のRSDTによる触媒よりも高い性能及びPt利用を実質的に示す（図28a）。

40

【0125】

50

実施例 9：PEMFC 作動条件に対する触媒層の最適化

異なる相対湿度及び温度下では、触媒の電気化学的性能が変化する可能性があり、変化する可能性がある、触媒作動における 4 種の主なパラメータ、即ち、ESA、伝導率、溶解度及び拡散率が存在する。

【0126】

したがって、異なる作動条件では、触媒層の構造及び設計が最適化されるべきである。酸素／水素拡散率及び溶解度（透過率）は、相対湿度及び温度の関数である。

【0127】

図 29 は、3 種の異なる触媒層構造及び触媒（この場合には Pt）担持量についての ESA（電気化学的に活性な比表面積）データを示し：1）すべての構成要素が別個のノズルから 0.1 mg/cm^2 の Pt 担持量で同時に導入されたときの、RSDT によって作製された従来の担持された非勾配触媒層、2） 0.05 mg/cm^2 の Pt 担持量を有する担持された三次元傾斜触媒層、及び 3）厚さが 2000 nm であり、 0.05 mg/cm^2 の Pt 担持量を有する非担持触媒層。

10

【0128】

RSDT によって製造された 3 種の異なる CL 構造の電気化学的活性表面積を、 H_2 / N_2 による駆動電池法を用いて広範囲の相対湿度において測定した。

【0129】

図 29 は、 0.05 mg/cm^2 の Pt 担持量を有する三次元傾斜触媒層が、 H_2 / 空气中、 $50 \sim 100\%$ の高い相対湿度において、 0.1 mg/cm^2 の Pt 担持量を有する非勾配 CL よりも高い電気化学的活性表面積を実証することを示す。

20

【0130】

担持された非勾配触媒層及び非担持 CL は、作動条件に応じて種々の Pt 利用を有する。

【0131】

図 30 は、RSDT によって調製した触媒層に関する ESA データを示す：1）Pt 担持量が 0.05 mg/cm^2 である三次元傾斜触媒層、及び 2）同じ Pt 担持量を有する、非担持 Pt 超薄（ 200 nm ）触媒。物質輸送及びプロトン伝導は、薄い CL においてかなり効率的である。厚さは、 0.05 mg/cm^2 の Pt 担持量で $100 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲内である必要がある。

30

【0132】

$150 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲内の厚さを有する担持されていない超薄触媒層は、 H_2 / 空气中、 $0 \sim 50\%$ の相対湿度 RH において、担持された三次元傾斜触媒よりも実質的に高い Pt 利用を実証する。

【0133】

PEMFC 触媒層を製造するための RSDT 技術の改変により、種々の作動条件及び用途において触媒の最適化及び高い Pt 利用が可能になる。

【0134】

実施例 10：非担持触媒層の堆積のための RSDT の改変

RSDT 法の改変により、高分子基材、即ち、膜上に、担持体もアイオノマーも有さない触媒層を直接堆積させることが可能になる。

40

【0135】

ナフィオン NRE-211 膜を $5 \times 5 \text{ cm}$ のマスクの下に置き、触媒材料の導入の前に合計 5 分間にわたって RSDT 燃焼プロセスの熱に暴露した。プロセスガスは、ナフィオン NRE-211 膜上に衝突する直前に $100 \sim 110^\circ\text{C}$ の温度に達した。ガスからの熱及び燃焼プロセスの副生成物である水蒸気は、膜の表面でカップリング効果（cupping effect）を作り出し、高分子を軟化させる働きをした。カップリング効果は、表面積を増加させ、軟化は、界面における触媒層のより良好な接着を可能にする。図 31 は、基材に対する熱処理の結果を示す。続いての、面内伝導率の試験は、RSDT による火炎プロセスに暴露した後の性能の損失を示さない。 $6 \times 6 \text{ cm}$ の領域をカバーする動作プログラムを用い

50

た最初の加熱期間の後に、触媒材料を導入した。作製後の続いての熱結合ステップを必要とせず、アセンブルされた電池の高周波抵抗は、およそ $75 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$ であり、良好な界面結合を示唆している。剥離試験を用いて測定した非担持触媒層の接着強度は、 120 MPa 以上であると評価された。

【0136】

不良な接着性は、非担持触媒堆積について一般的な現象である；しかし、予備加熱ステップを有する RSDT 法を用いることで、これらのタイプの電極では典型的に見られる不良な接着を排除する。

【0137】

実施例 11：Pt-Sn 触媒

RSDT 技術は、混合型触媒層並びに純粋な Pt 系触媒層の生成を可能にする。種々の量の Sn（原子量で 0～30%）を含有する Pt-Sn 混合型触媒を作製して試験した。触媒を、Pt 及び Sn 前駆体（Pt アセチルアセトネート及び Sn 2-エチルヘキサノエート）をトルエンベースの原材料溶液中で混合することによって生成させた。この溶液を、RSDT ノズルを介して噴霧し、燃焼させて、混合型触媒粉末を生成させた。該触媒粉末を、構造及び組成分析用の Si 基材において、及び触媒活性の評価用の黒鉛回転ディスク電極（RDE）において収集した。図 32 は、Si 基材上にある純粋な Pt 及び Sn 触媒粉末における Pt+30% のマイクロ構造を示す。両方の触媒層は、RSDT による非担持触媒に典型的な島タイプの成長によって形成される樹枝状／クリスマスツリー様マイクロ構造を実証する。しかし、スズの存在は、あまり緻密でない、さらに発達したマイクロ構造に向かって柱状の態様を変化させる。この効果は、高解像度 TEM 像（図 33）において明確に見られるように、少量のスズでは、ナノメートルサイズのスズ又は酸化スズ粒子が Pt 粒子の表面上に形成されるか、又は Pt 粒子間に蓄積される—TEM のコントラストを増加させるために図 33 中の材料を熱処理に付した—という事実に起因する。Pt 粒子の上部にスズ又は酸化スズ粒子が存在することが、RSDT による合成触媒の重要な特徴である。この特定の分布は、コーティングされた RDE 電極を用いた電気化学実験によって実証されたように、触媒活性が増加した混合型触媒粉末を付与する。酸化スズ粒子では、例えば、酸性又は塩基性環境でエタノールのようなアルコールを酸化することにおいて有益な効果を有する二機能性電極酸化メカニズムとなりやすい。非担持触媒の場合には、RDE 電極において用いられている触媒のように、最大活性を与えるスズの量が 10% であり（図 34）、この結果は、より多量の酸化スズを含有する粉末の電子伝導率がより低いことに少なくとも部分的に関係し得る。しかし、このことは、C 担持体が導電性相である担持 Pt-Sn 触媒の場合には変化する場合があり、より高い Sn／より低い Pt 含量の触媒粉末が同等レベルの触媒活性で機能することを可能にする。

【産業上の利用可能性】

【0138】

上記の触媒構造及びその作製方法は、燃料電池、詳細にはプロトン交換膜燃料電池において有用である。

【図 1】

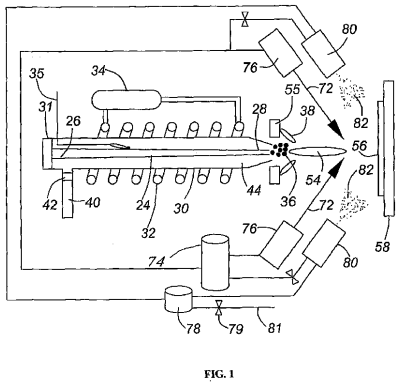


FIG. 1

【図 4 c】

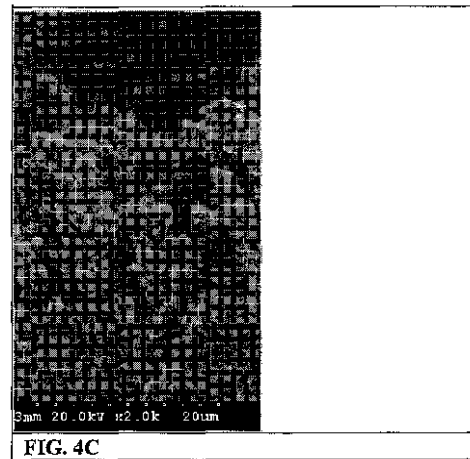


FIG. 4C

【図 4 d】

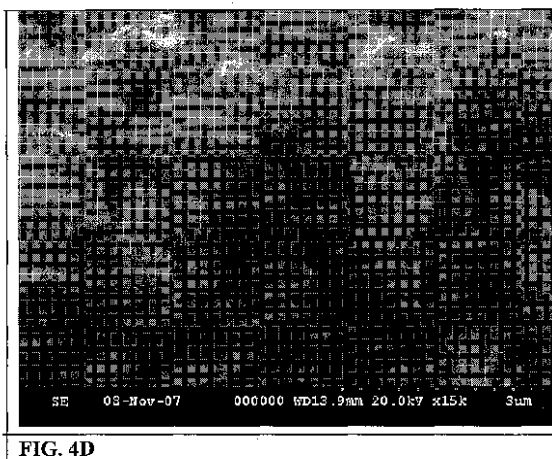


FIG. 4D

【図 6】

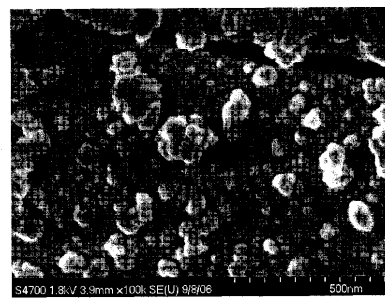


Fig. 6

【図 7】

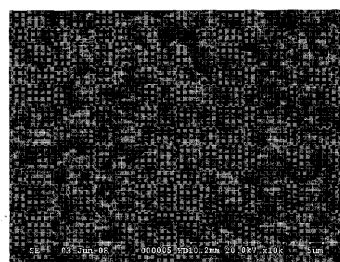


Fig. 7

【図 5】

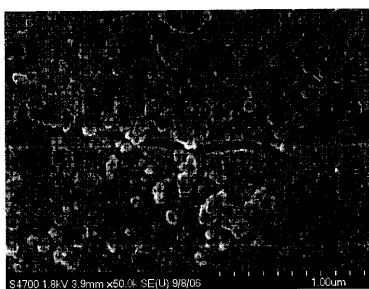


Fig. 5

【図 8】



Fig. 8

【図 11】

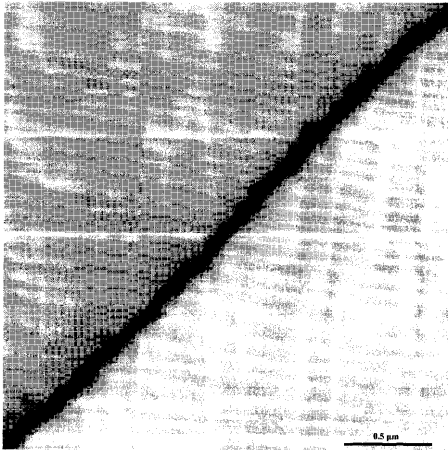


Fig. 11

【図 12】



Fig. 12

【図 23】

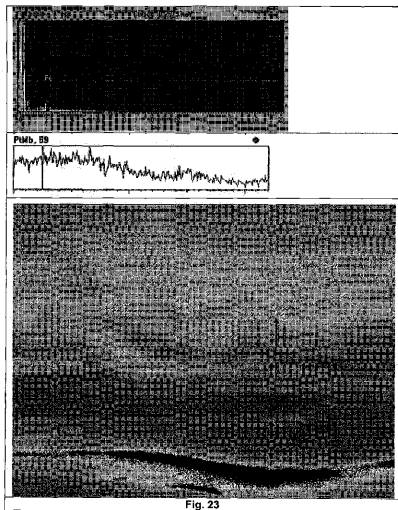
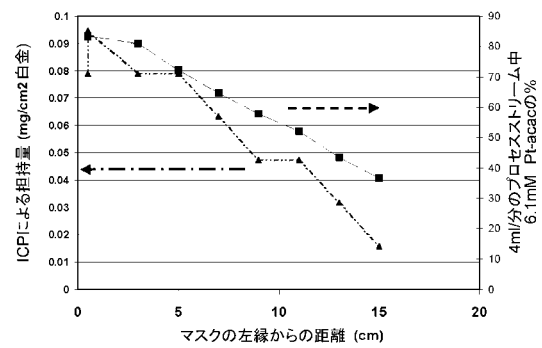


Fig. 23

【図 26】



【図 29】

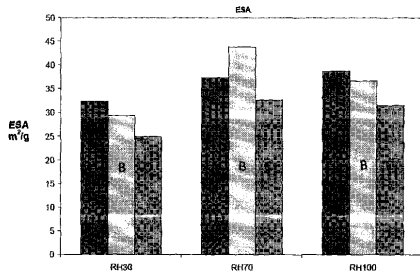


Fig. 29

【図 30】

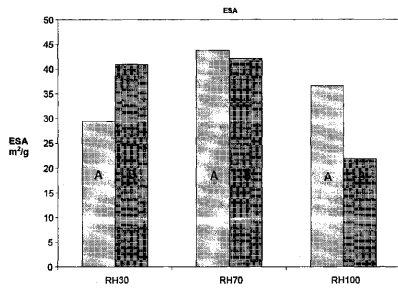


Fig. 30

【図 31】

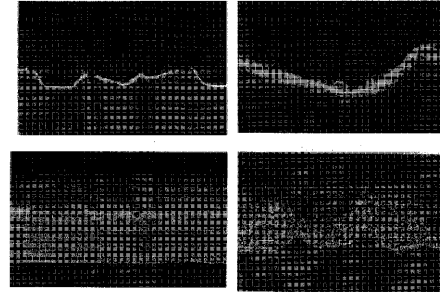


Fig. 31

【図 32 (a)】

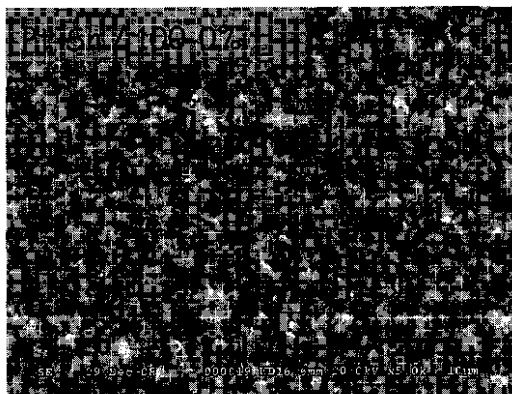


Fig. 32 (a)

【図 32 (b)】

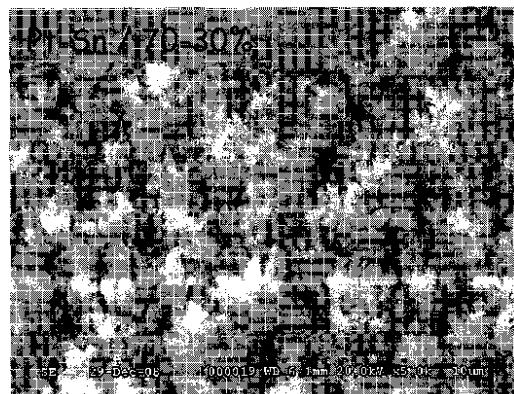


Fig. 32 (b)

【図 33】

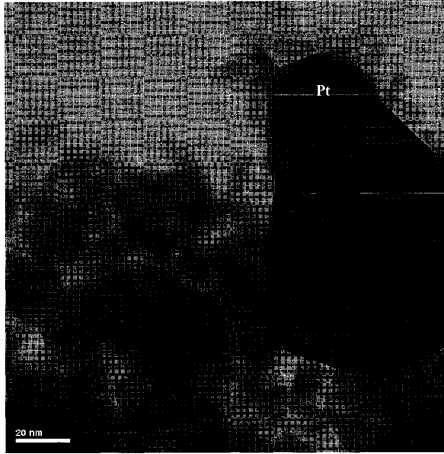
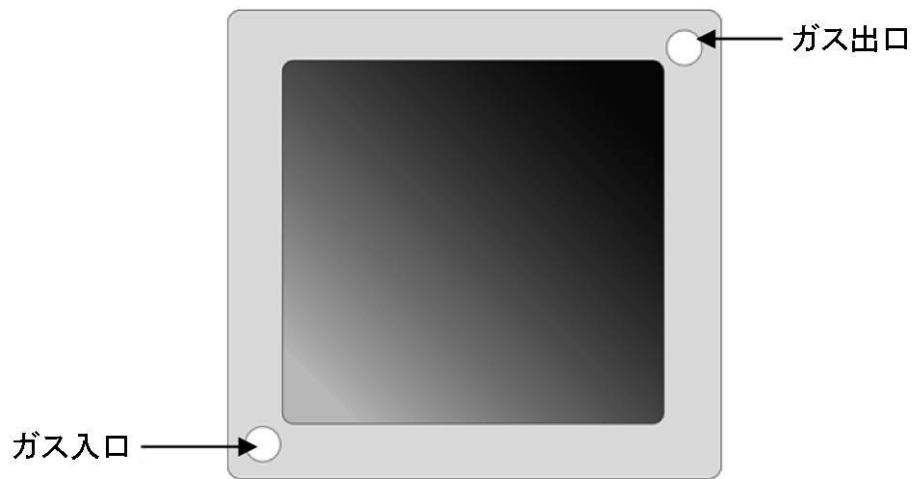
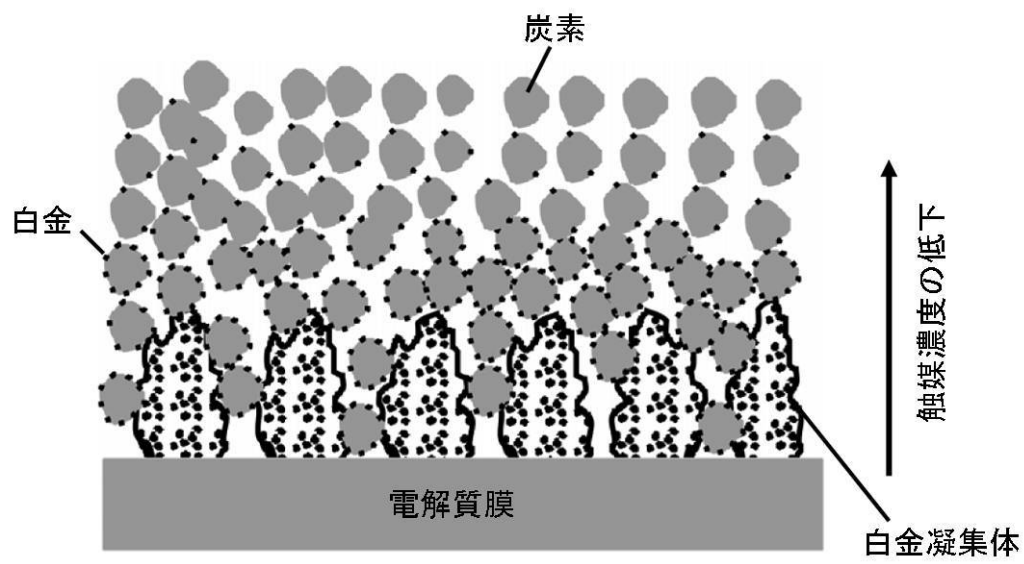


Fig. 33

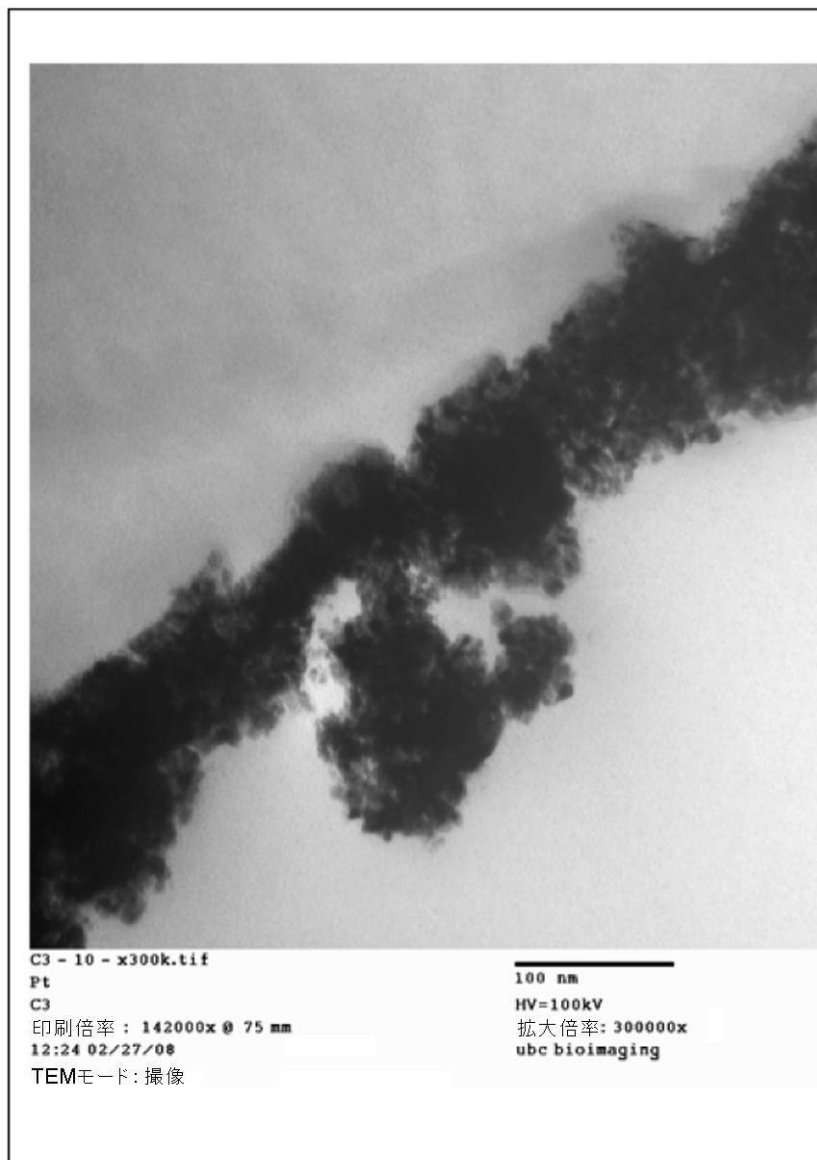
【図 2】



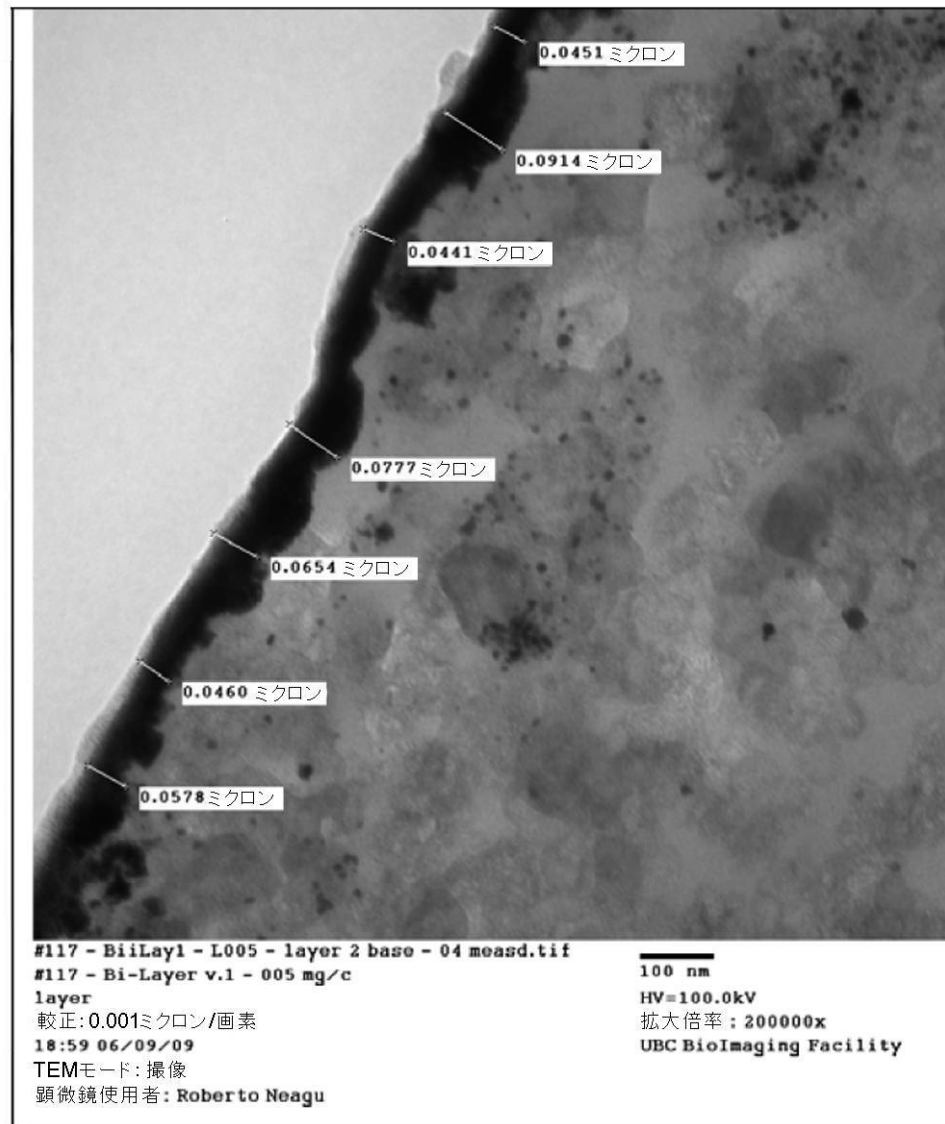
【図 3】



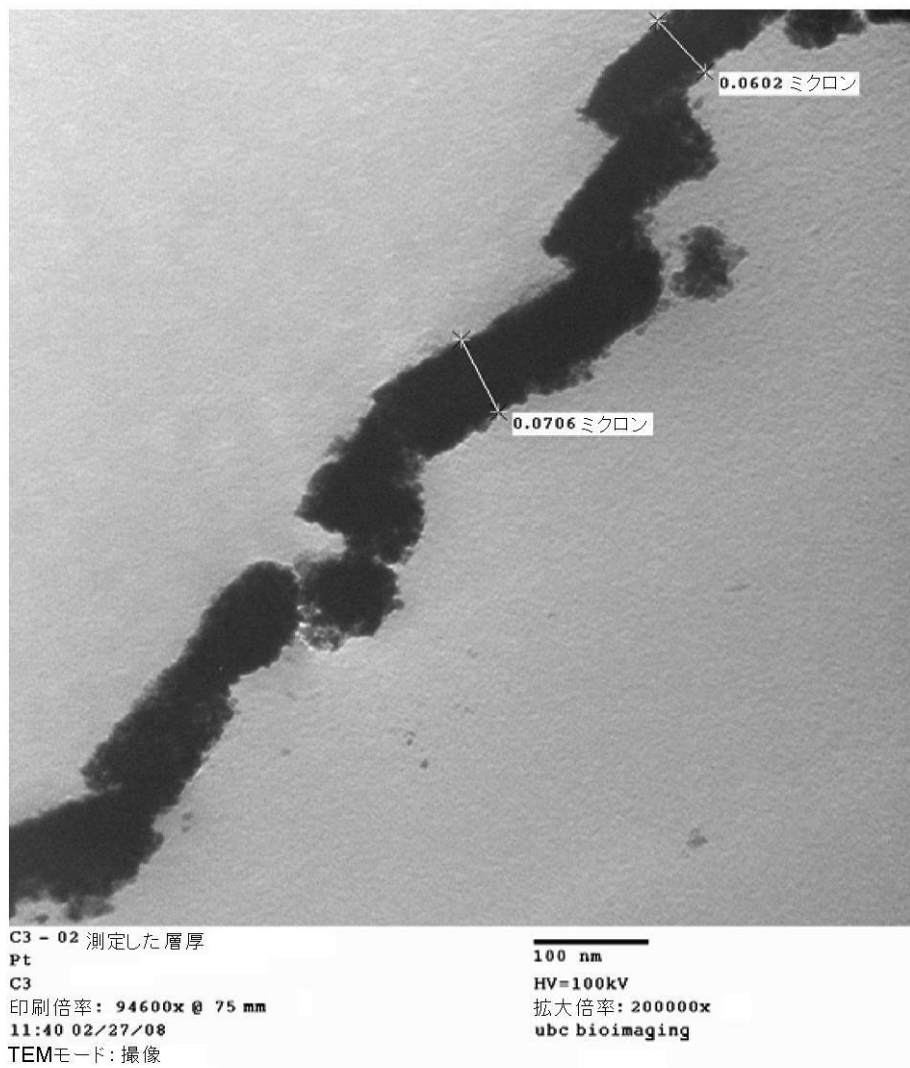
【図 4 a】



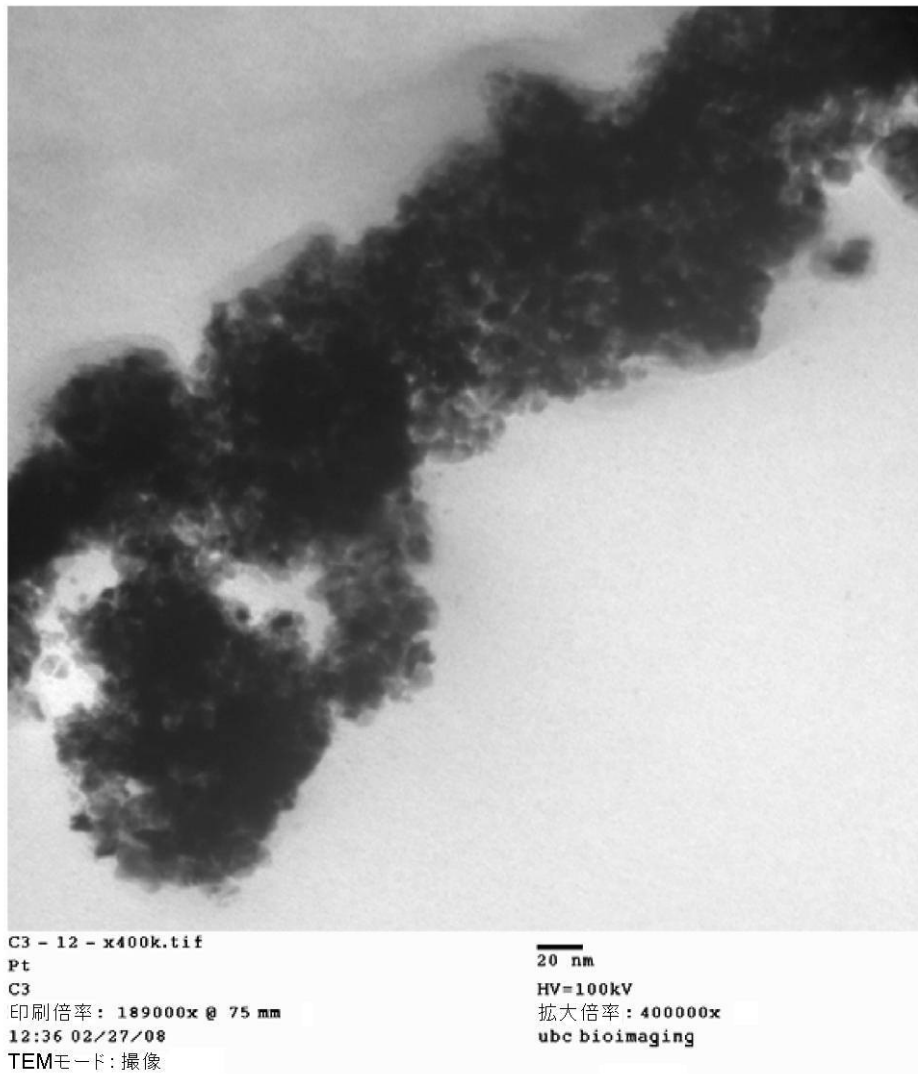
【図 4 b】

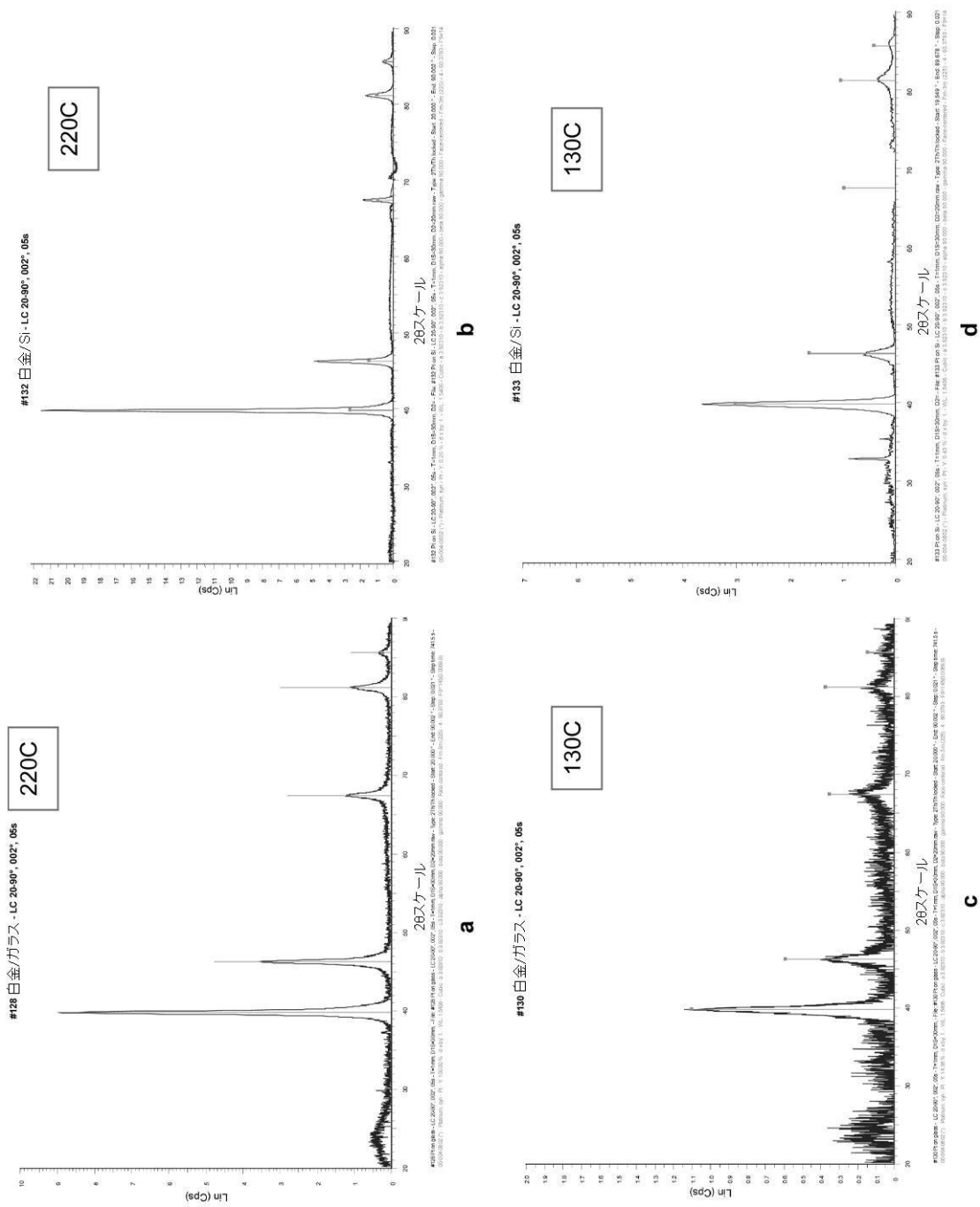


【図 9】

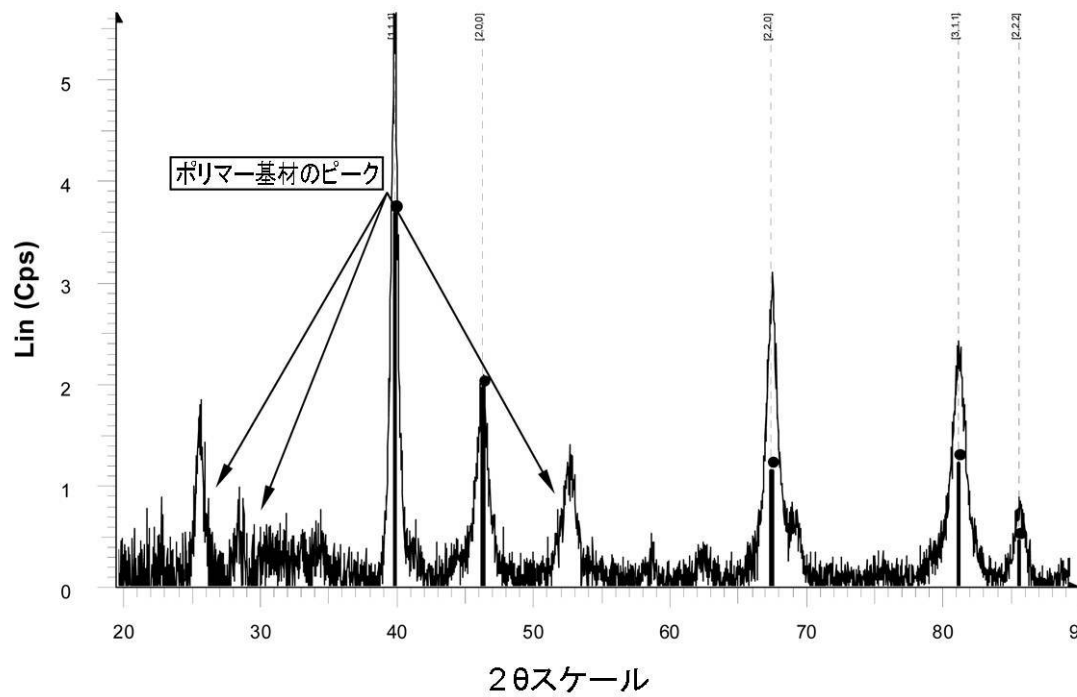


【図 10】



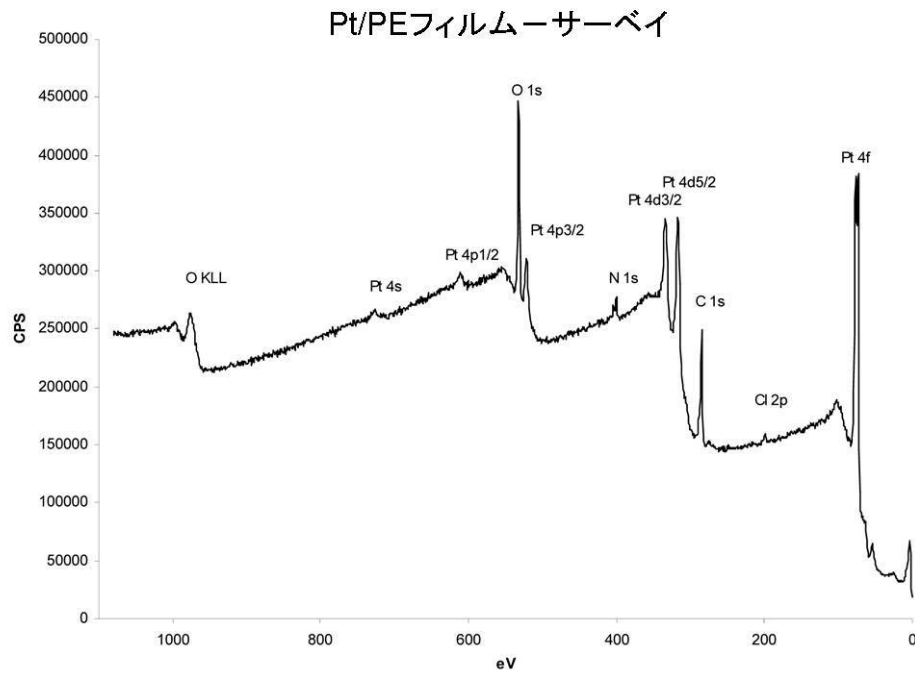


【図 1 4】

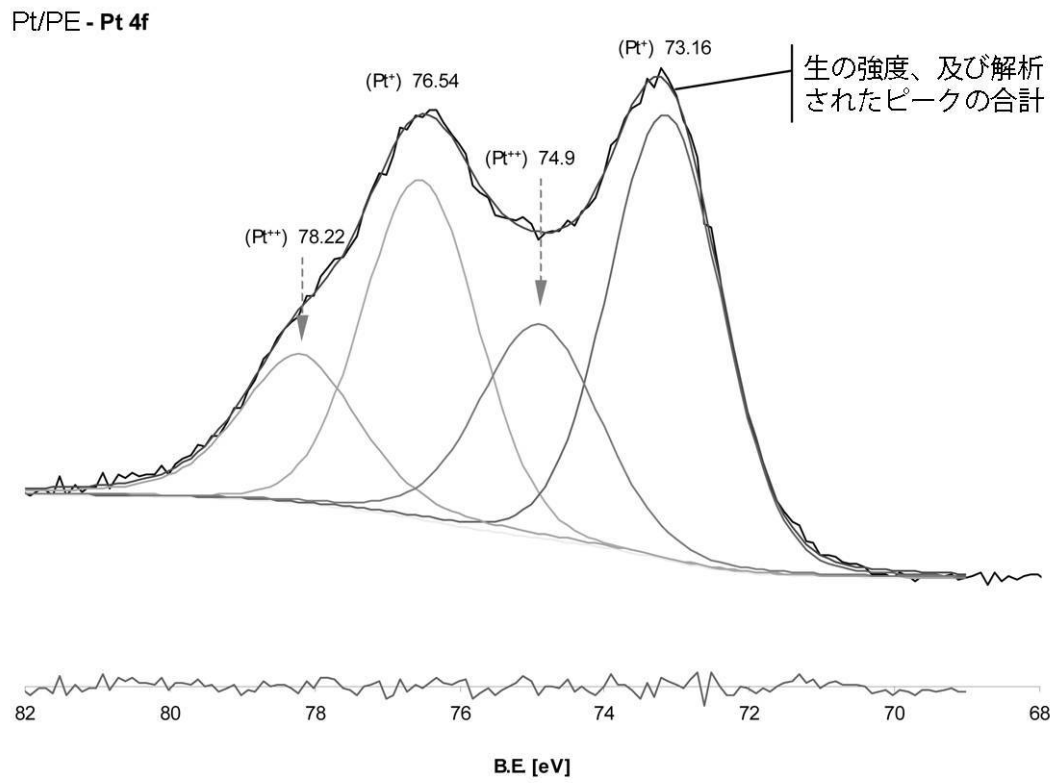


 ポリエチレン上にRSDTによって堆積された白金
 操作: Xオフセット-0.549 | ベジエ背景 1.000, 1.000 | インポート
 00-004-0802 (*) - 白金, syn - Pt - a 3.92310 - b 3.92310 - c 3.92310

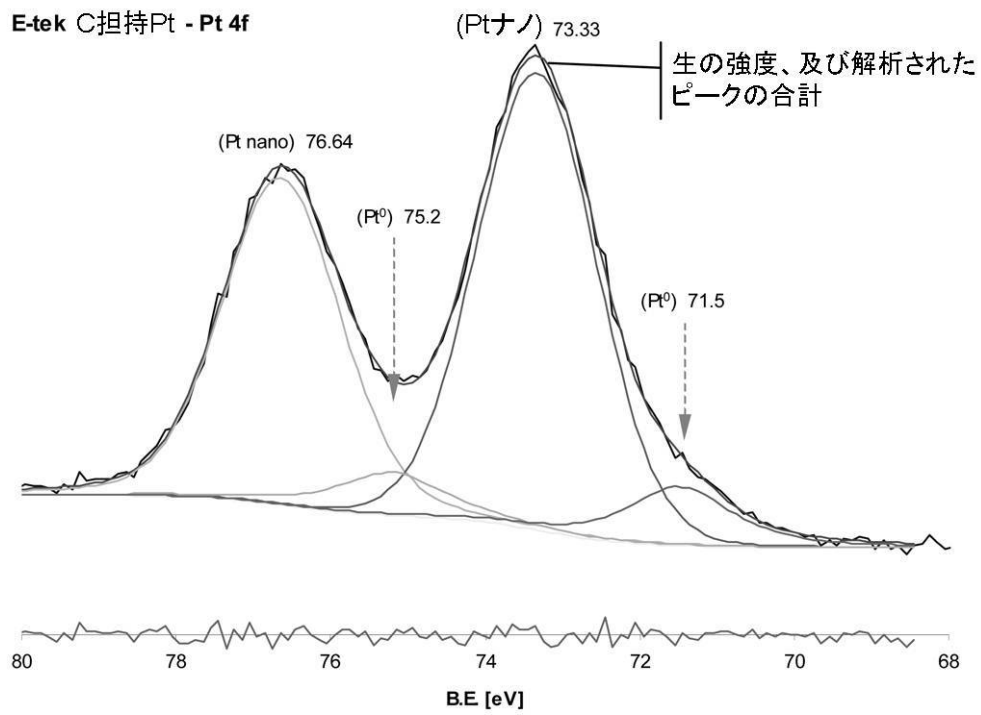
【図 15】



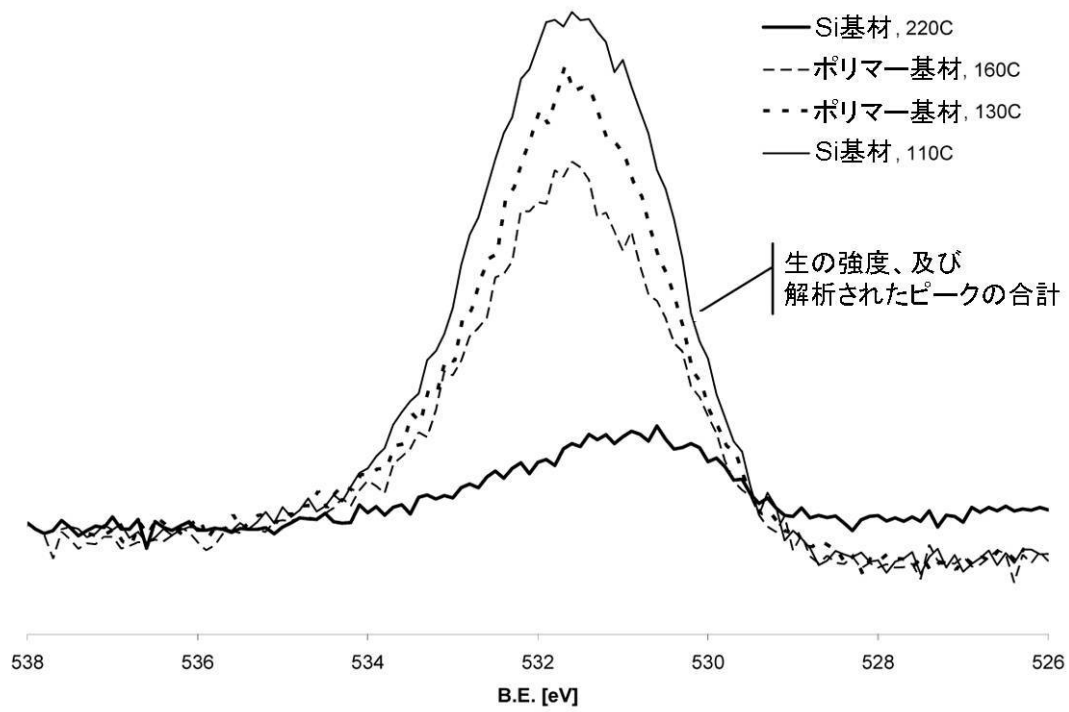
【図 16】



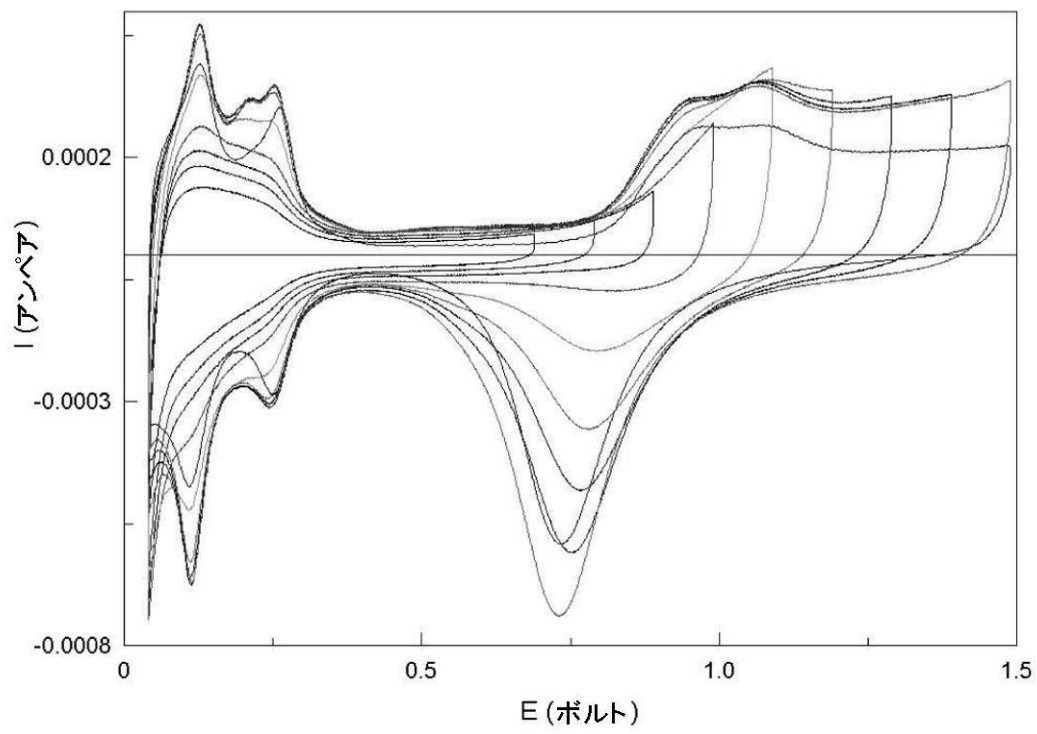
【図 17】



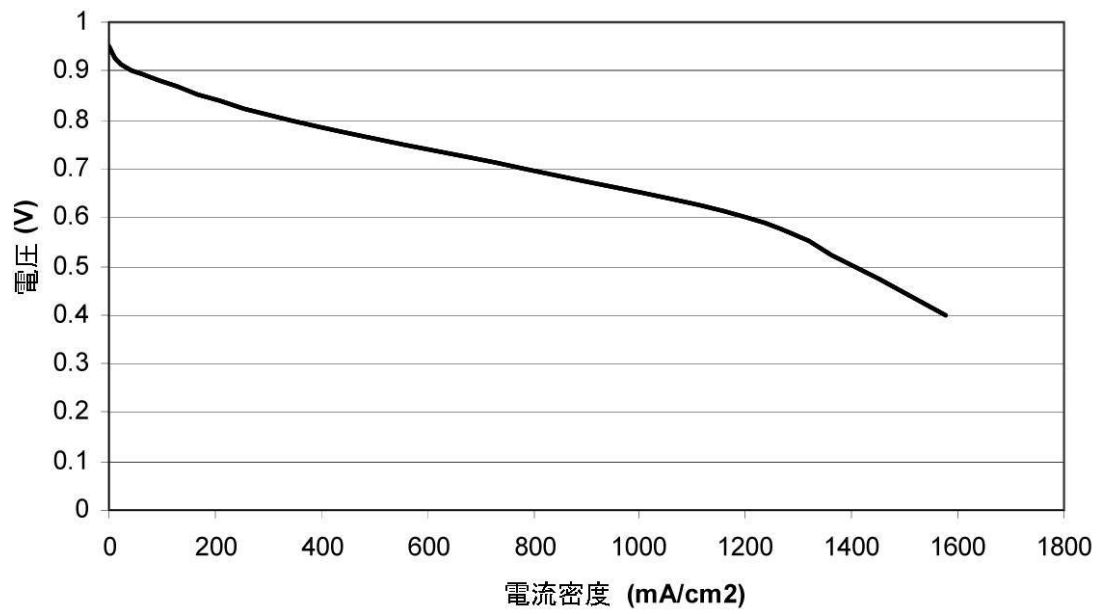
【図 18】



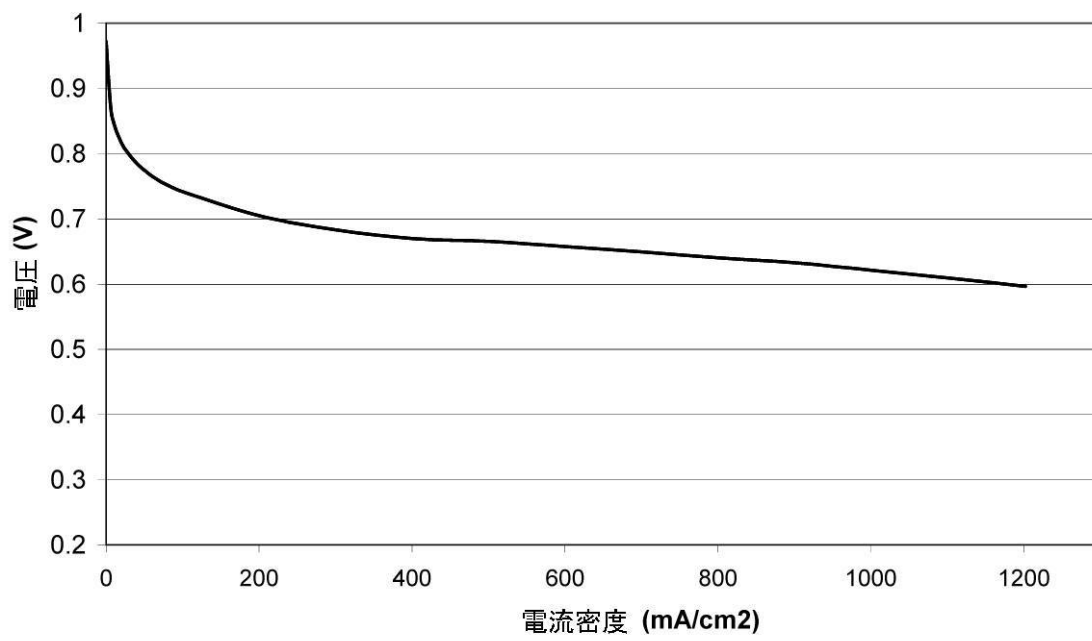
【図 19】



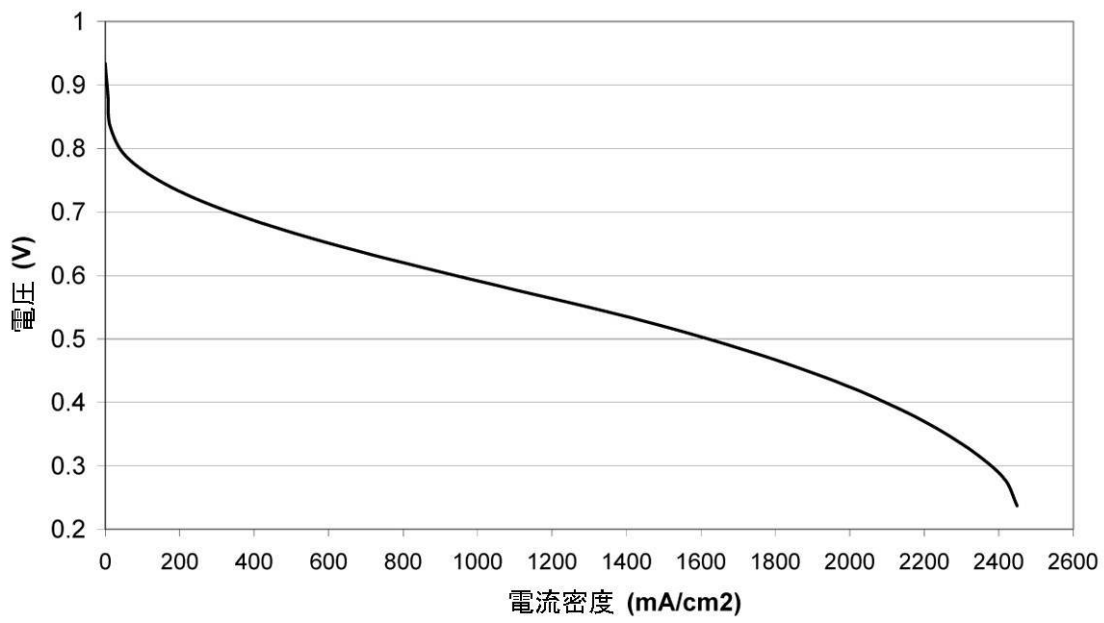
【図 20】



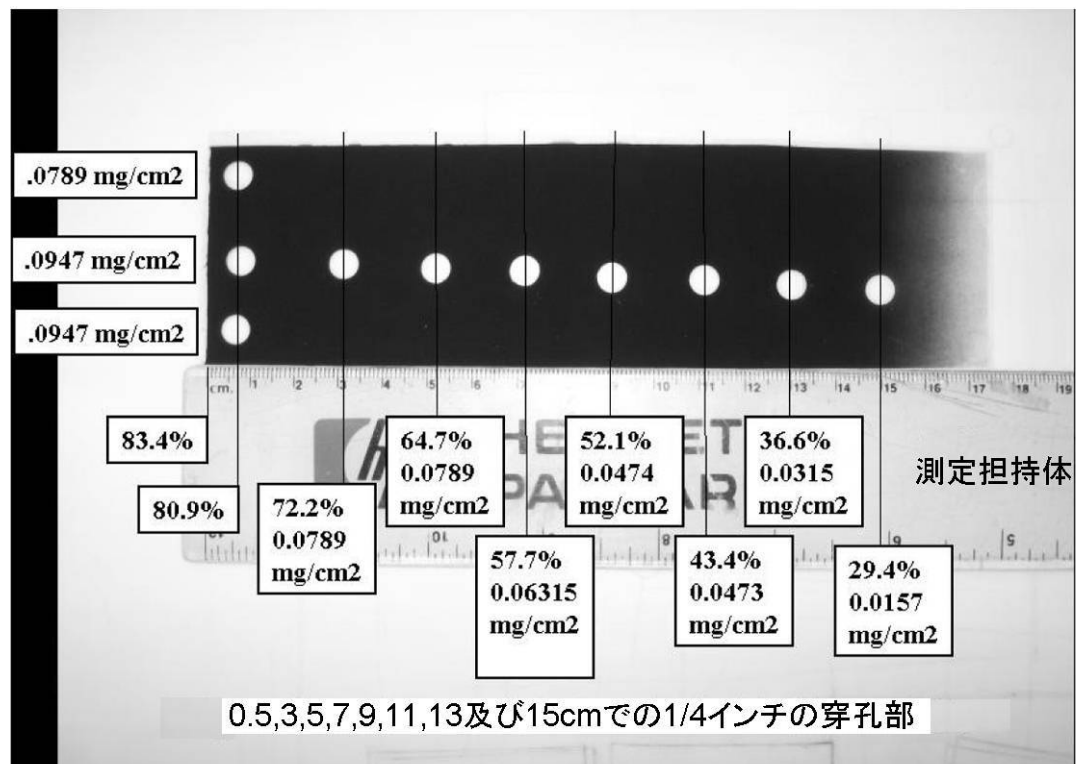
【図 2 1】



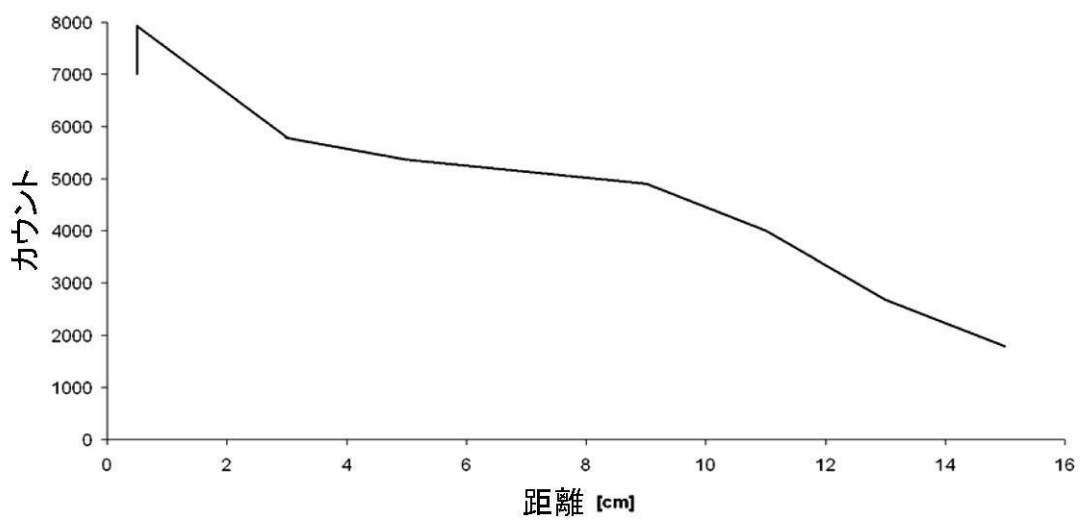
【図 2 2】



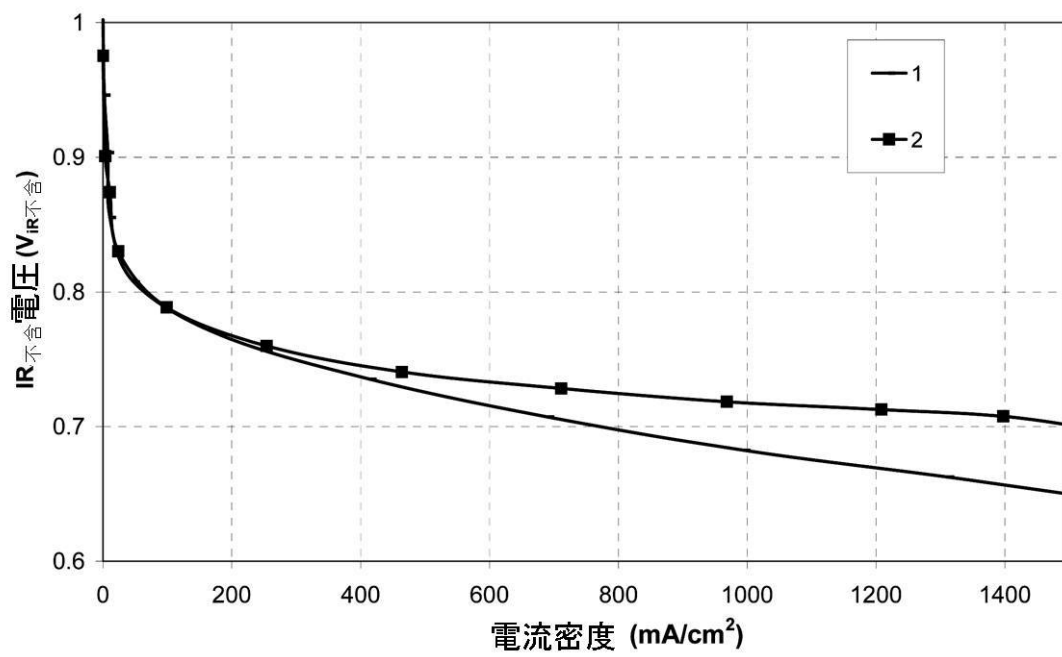
【図 2 4】



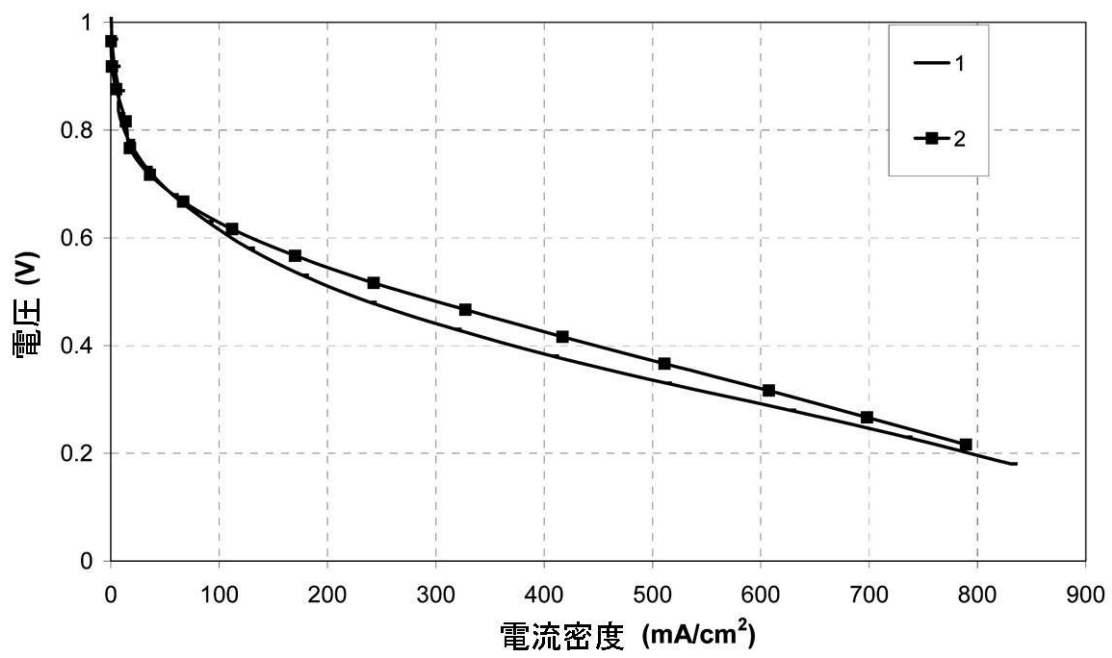
【図 25】



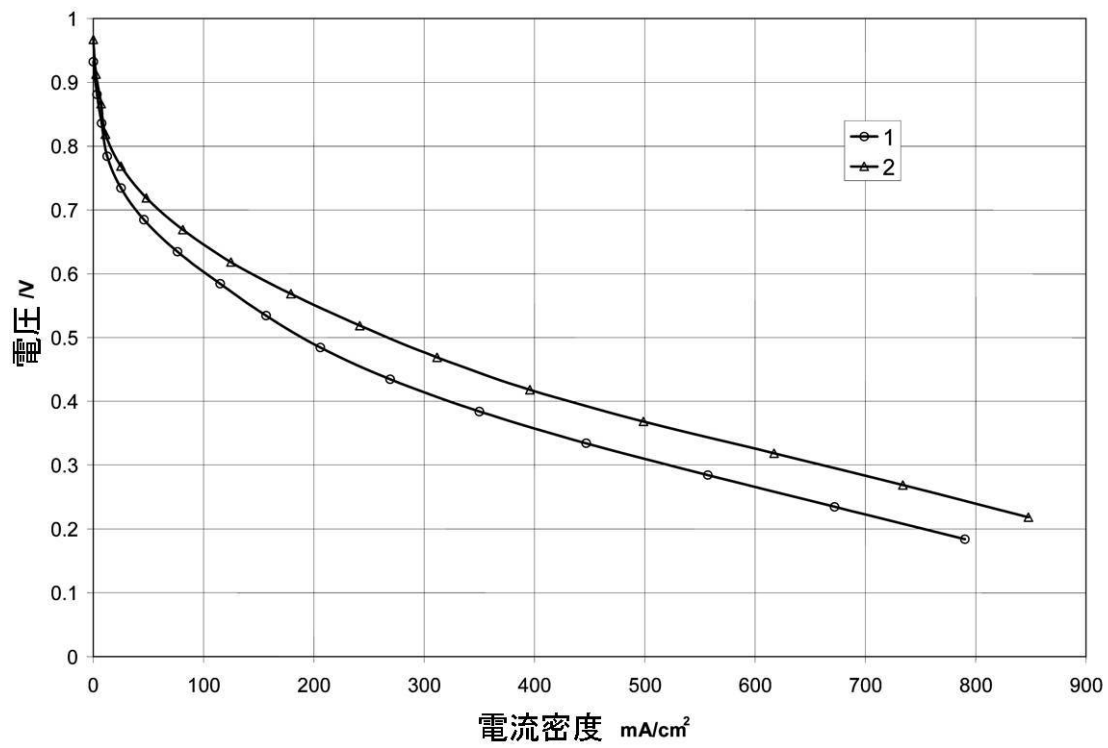
【図 27 a】



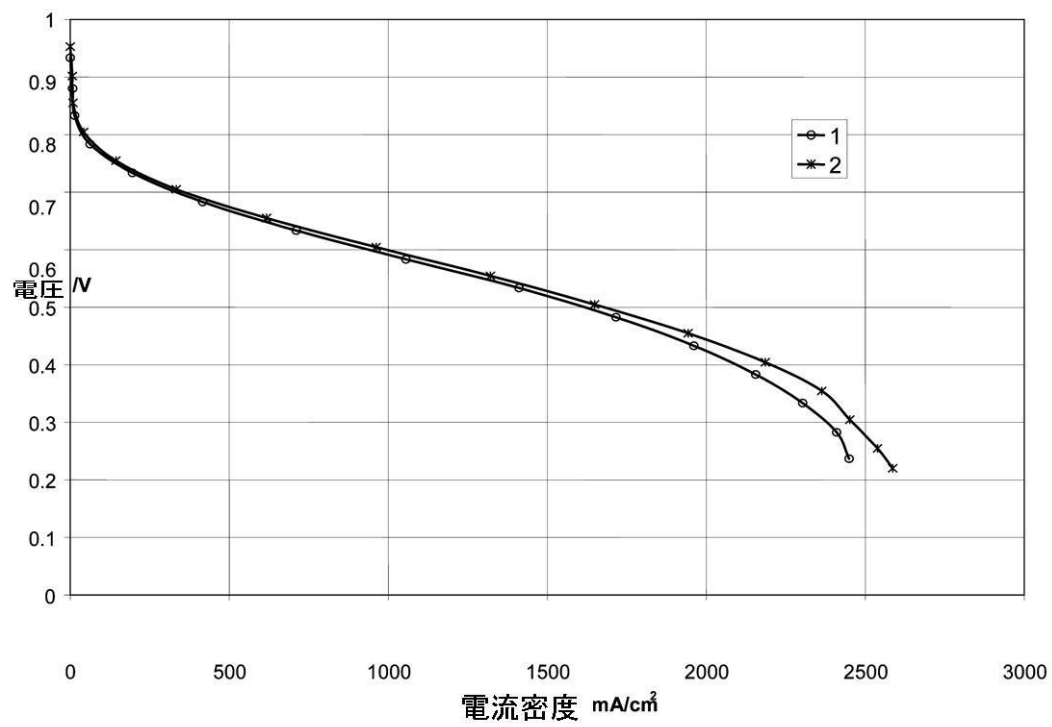
【図 2 7 b】



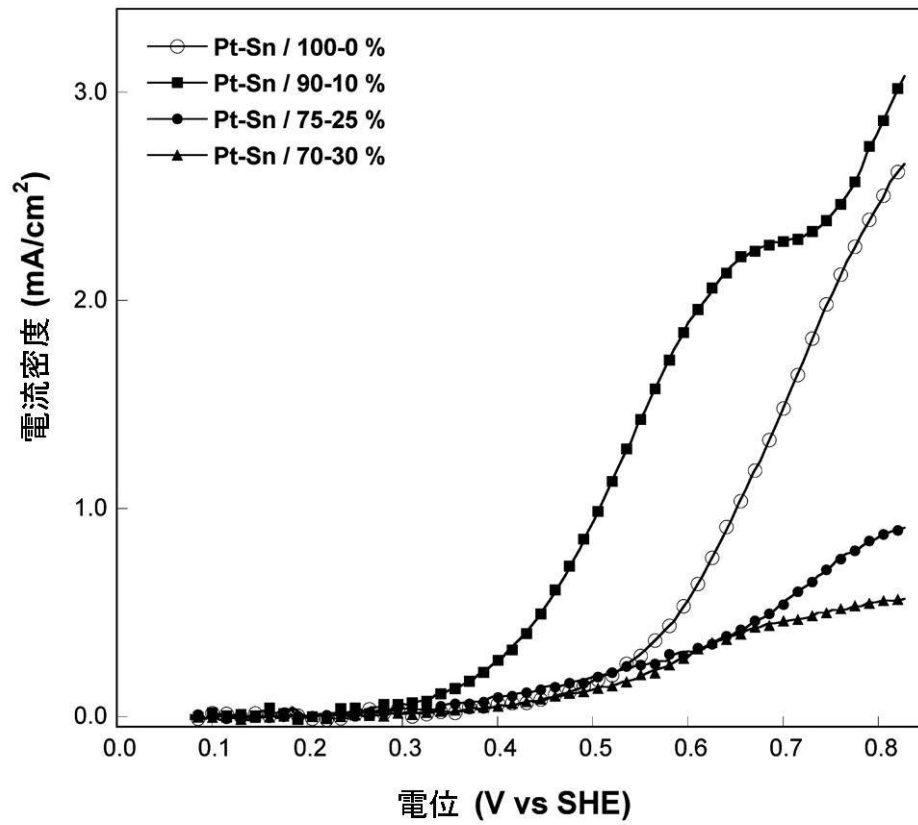
【図 28 a】



【図 28 b】



【図 3 4】



【手続補正書】

【提出日】平成24年1月11日(2012.1.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 ～ 1 5 n m のサイズの触媒粒子を含有する触媒層を含む燃料電池電極用触媒層構造であって、前記層が、 0.1 mg/cm^2 以下の触媒担持量を有し、少なくとも 0.6 W/cm^2 の P E M 燃料電池性能を与え、

少なくとも z 方向に触媒濃度勾配を有し、前記濃度が、膜／触媒層界面に向かって増加し、前記勾配が、 $50 \sim 300 \text{ mg/cm}^2 - \text{cm}_{z - \text{方向}}$ の率で線形であり、前記勾配の率が、放物線状又は対数状の他の変化率に従うことができる、燃料電池電極用触媒層構造。

【請求項 2】

前記触媒粒子が、導電性材料に担持されている、請求項 1 に記載の触媒層構造。

【請求項 3】

前記触媒層が、プロトン伝導性アイオノマーをさらに含み、

前記触媒が白金、又は、C o、N i、C r、S n、R u、M o、W、O s 及び I r からなる群から選択される金属の白金系二元、三元、四元合金若しくはこれらの合金の混合物である、請求項 1 又は 2 に記載の触媒層構造。

【請求項 4】

前記触媒が、三次元で触媒濃度勾配を有する白金であり、前記濃度が、G D L／触媒層界面から膜／触媒層界面に向かって（z 方向）、及び触媒層の燃料入口端から燃料出口端に向かって（面内方向）増加し、z 方向の白金の勾配が、 $50 \sim 300 \text{ mg/cm}^2 - \text{cm}_{z - \text{方向}}$ の範囲内であり、面内方向の勾配が、入口付近で全担持量の 2 0 % ～ 5 0 %、出口付近で 7 5 ～ 1 0 0 % である、請求項 1 に記載の構造。

【請求項 5】

プロトン交換膜上に適用された、均一に分布された、担持体を含まない触媒層、及び担持体を含まない触媒層上に適用された炭素担持触媒層を含む、請求項 1 に記載の構造。

【請求項 6】

前記触媒層が、島状成長メカニズムによって形成された制御された樹枝状マイクロ構造、触媒層全域での均一な細孔分布、及び少なくとも 1 2 0 M P a の接着強度を有する、請求項 1 に記載の構造。

【請求項 7】

前記触媒が、1 : 1 ～ 2 . 4 : 1 の範囲内の P t / C 重量比で炭素粒子上に分散されて担持された白金であり、アイオノマーが、0 % ～ 4 0 % 未満の重量比で触媒層中に均一に分散されたパーフルオロスルホン酸である、請求項 2 に記載の構造。

【請求項 8】

作動条件に応じて特定の P E M 燃料電池用途のために最適化された触媒層構造であって、好ましい触媒層（C L）構造が、担持された三次元傾斜 C L（8 0 ℃、相対湿度：5 0 % ～ 1 0 0 %、反応体ガス：H₂ / O₂ 又は H₂ / 空気）、1 5 0 ～ 3 0 0 n m の厚さを有する超低の非担持 C L（8 0 ℃、相対湿度：1 0 ～ 5 0 %、反応体ガス：H₂ / 空気）、二層 C L（8 0 ℃、相対湿度：1 0 ～ 5 0 %、反応体ガス：H₂ / O₂）から選択される最良の P E M F C 性能を付与する、触媒層構造。

【請求項 9】

触媒層を製造するための方法であって、

（a）触媒を含む前駆体溶液を用意するステップと、

（b）前記前駆体溶液を加熱及び噴霧して、前記前駆体のガスストリームを超臨界温度で生成するステップと、

（c）前記ガスストリームを基材において方向付けるステップと、

（d）前記前駆体ストリームを燃焼して、前記前駆体の反応性火炎スプレーを生成するステップと、

(e) 前記スプレーを堆積の前に前記基材においてクエンチするステップと、

(f) 導電性担持体材料を含有する二次スプレーを、前記基材への堆積の前に、クエンチされた反応性スプレーに添加するステップと、
を含み、

前記二次スプレーが、プロトン伝導性アイオノマーを含有し、

前記前駆体溶液の濃度、温度及び流量、基材温度並びに空気流クエンチ速度が制御されて、 $1 \sim 15 \text{ nm}$ のサイズの粒子及び 0.1 mg/cm^2 未満の触媒担持量を含み、少なくとも 0.6 W/cm^2 のPEM燃料電池性能を与える粒子状触媒層を生成する方法。

【請求項10】

前記触媒が、 $1:1 \sim 2.4:1$ のPt/C重量比で炭素粒子上に担持された白金であり、前記アイオノマーが、 $0\% \sim 40\%$ 未満の重量比で触媒層中に均一に分散されている、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記基材が、プロトン交換膜であり、 $5 \sim 10$ 分間、 $100 \sim 110^\circ\text{C}$ で膜を予備加熱して、前記触媒層の堆積の前に前記膜を軟化させる追加のステップを含む、請求項9に記載の方法。

【請求項12】

前記担持触媒層が、制御された傾斜触媒分布を有しており、触媒濃度が、同じプロセス質量流量を維持しながら、前駆体材料を含まない同一の溶液に対する前駆体の百分率を線形的に変化させるように一緒に働く2つの機械的ポンプ装置によって、垂直(z)方向において制御され、x及びyの動作が、平面方向において電極厚さと触媒担持量とのバランスを特に保つ好適なプログラムによって制御されており、垂直傾斜を維持しながら1つの担持量値が平面基材の一方の端部から他方に途切れなく推移している、請求項9に記載の方法。

【請求項13】

前記触媒が白金、又は、Co、Ni、Cr、Sn、Ru、Mo、W、Os及びIrからなる群から選択される金属の白金系二元、三元、四元合金若しくはこれらの合金の混合物である、請求項9～12のいずれか一項に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CA2009/001609
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: <i>H01M 4/90</i> (2006.01) , <i>H01M 4/88</i> (2006.01) , <i>H01M 8/10</i> (2006.01) 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) IPC(2006.01): H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used) Canadian Patents Database, Delphion (all databases), USPTO, Internet Scopus (Keywords: flame assisted deposition, reactive spray deposition, combustion chemical vapor deposition, fuel cell, catalyst, loading, power, output)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	MARIC, R. ET AL.: "LOW PT LOADING THIN CATHODE CATALYST LAYER BY REACTIVE SPRAY DEPOSITION TECHNOLOGY", ECS TRANSACTIONS, vol. 12, no. 1, 02 May 2008 (02-05-2008), pages 59 - 63, ISSN 1938-5862 * The entire document *	1 - 12, 14 - 31 13
X Y	US 6 403 245 B1 (HUNT) 11 June 2002 (11-06-2002) * Column 2, line 14 - column 3, line 32; column 6, lines 23 - 33; column 7, lines 5 - 7, 13 - 23 and 41 - 61; column 8, line 13 - column 9, line 23; Figure 9 *	1 - 12, 14 - 31 13
X	US 6 319 293 B1 (DEBE ET AL.) 20 November 2001 (20-11-2001) * Column 3, lines 1 - 33 and 59 - 65; column 7, lines 20 - 22; Example 11; Figures 4, 16 *	1 - 3, 8, 17, 20
Y	WO 2007/045089 A1 (NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA) 26 April 2007 (26-04-2007) * Cited by Applicant * * Paragraphs [0057], [0060] *	13
[] Further documents are listed in the continuation of Box C.		[X] 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 "B" 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 6 January 2010 (06-01-2010)		Date of mailing of the international search report 10 February 2010 (10-02-2010)
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 001-819-953-2476		Authorized officer Patrick Koch

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2009/001609

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US6403245B1	11-06-2002	AU774842B2	08-07-2004
		AUS151300A	12-12-2000
		CA2371428A1	30-11-2000
		EP1181727A2	27-02-2002
		JP2003500822T	07-01-2003
		MXPA01011968A	15-10-2003
		WO0072391A2	30-11-2000
		WO0072391A3	18-10-2001
		WO0072391A9	04-04-2002
US6319293B1	20-11-2001	AU2883800A	05-03-2001
		AU7269498A	03-05-1999
		CA2304141A1	22-04-1999
		CA2379919A1	15-02-2001
		CN1278951A	03-01-2001
		DE69837156D1	05-04-2007
		DE69837156T2	08-11-2007
		EP1021846A1	26-07-2000
		EP1021846B1	21-02-2007
		EP1230705A1	14-08-2002
		JP2001520444T	30-10-2001
		JP2003506850T	18-02-2003
		TW441142B	16-06-2001
		US5879828A	09-03-1999
		US6136412A	24-10-2000
		WO0111704A1	15-02-2001
		WO9919928A1	22-04-1999
WO2007045089A1	26-04-2007	CA2626603A1	26-04-2007
		CN101330983A	24-12-2008
		EP1940556A1	09-07-2008
		JP2009511750T	19-03-2009
		KR20080078803A	28-08-2008
		US2008280056A1	13-11-2008

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 8/10

(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,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,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,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. テフロン

2. T E F L O N

(72)発明者 ローラー, ジャスティン

アメリカ合衆国, コネチカット州, ウィリントン, ナヴラティル ロード 82 エー

(72)発明者 マリック, ラデンカ

アメリカ合衆国, コネチカット州, アンドーヴァー, バンカー ヒル ロード 132

(72)発明者 ファティ, カリッド

カナダ, ブリティッシュ コロンビア ブイ6ブイ 2エー4, リッチモンド, キャンビー
ロード 12551, アpartment. 48

(72)発明者 ニアグ, ロベルト

カナダ, ブリティッシュ コロンビア ブイ6エイチ 1エヌ7, ヴァンクーバー, サーテ
ィーンズ アヴェニュー ウェスト 1355, アpartment. 5

Fターム(参考) 5H018 AA06 BB01 BB08 BB12 CC06 EE02 EE03 EE05 EE18 HH01

HH02 HH03 HH05 HH06 HH08

5H026 AA06