

(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2004-507341

(P2004-507341A)

(43) 公表日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**B01J 23/34**  
**B01J 23/42**  
**B01J 23/46**  
**B01J 23/755**  
**H01M 4/88**

F 1

B01J 23/34  
B01J 23/42  
B01J 23/46  
H01M 4/88  
H01M 4/90

M  
M  
301M  
K  
M

テーマコード(参考)

4 G 06 9

5 H 01 8

5 H 02 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 233 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-501565 (P2002-501565)  
(86) (22) 出願日 平成13年6月8日 (2001.6.8)  
(85) 翻訳文提出日 平成14年12月9日 (2002.12.9)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2001/018565  
(87) 國際公開番号 WO2001/093999  
(87) 國際公開日 平成13年12月13日 (2001.12.13)  
(31) 優先権主張番号 09/589,710  
(32) 優先日 平成12年6月8日 (2000.6.8)  
(33) 優先権主張国 米国(US)  
(31) 優先権主張番号 09/815,380  
(32) 優先日 平成13年3月22日 (2001.3.22)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

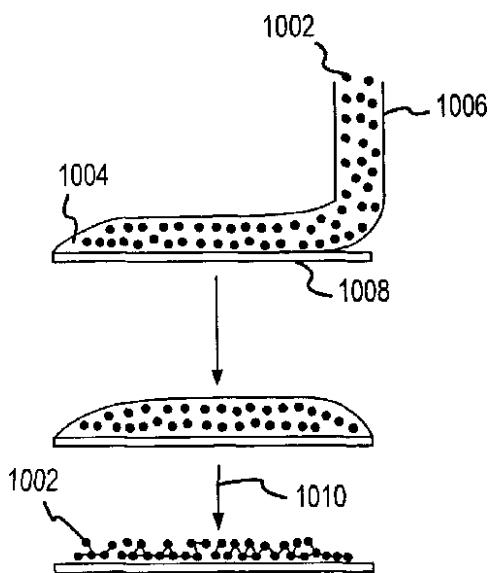
(71) 出願人 501078823  
スーペリア マイクロパウダーズ リミテッド ライアビリティ カンパニー  
S U P E R I O R M I C R O P O W D E R S L L C  
アメリカ合衆国 87109 ニューメキシコ州 アルバカーキ ホーキンス エヌ. イー. 3740  
(74) 代理人 100068755  
弁理士 恩田 博宣  
(74) 代理人 100105957  
弁理士 恩田 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電極触媒粉末、粉末の製造方法、および同粉末により形成されるデバイス

## (57) 【要約】

カーボン複合電極触媒粉末などの電極触媒粉末および電極触媒粉末の製造方法。粉末はよく制御された微細構造およびモルフォロジーを有する。本方法には、約400°C以下の比較的低温にエアロゾルを加熱することにより、前駆体のエアロゾルから粒子を形成することが含まれる。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

電極触媒粉末バッチの製造方法において、

- a ) 前記電極触媒粉末へ液体含有前駆体組成物を提供する工程と、
- b ) 前記液体含有前駆体を霧化して前駆体小滴とする工程と、
- c ) 前記前駆体小滴を、約 700 以下の反応温度まで加熱して、電極触媒粒子を形成する工程と、
- d ) 前記電極触媒粒子を回収する工程とを有する方法。

**【請求項 2】**

前記電極触媒粒子が、担体相および該担体相上に分散された活性種相を有する複合電極触媒粒子である請求項 1 に記載の方法。 10

**【請求項 3】**

前記電極触媒粒子が、担体相と、該担体相上に分散された白金金属相およびルテニウム金属相のうちから選択される活性種相とを有する複合電極触媒粒子である請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記電極触媒粒子が、担体相および該担体相上に分散されたマンガン含有相を有する複合電極触媒粒子である請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記電極触媒粒子が、担体相および該担体相上に分散されたコバルト含有相を有する複合電極触媒粒子である請求項 1 に記載の方法。 20

**【請求項 6】**

前記電極触媒粒子が、担体相および該担体相上に分散されたニッケル含有相を有する複合電極触媒粒子である請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記電極触媒粒子が、担持されていない電極触媒粒子である請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記電極触媒粒子が、担持されていない金属電極触媒粒子である請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記電極触媒粒子が、担持されていない金属酸化物電極触媒粒子である請求項 1 に記載の方法。 30

**【請求項 10】**

前記電極触媒粒子が、約 1 μm ~ 約 20 μm の範囲の体積平均粒径を有する単峰形 ( unimodal ) 粒径分布を有する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記電極触媒粒子が、約 1 μm ~ 約 20 μm の範囲の体積平均粒径を有する双峰形 ( bimodal ) 粒径分布を有する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記電極触媒粒子が、約 1 μm ~ 約 20 μm の範囲の体積平均粒径を有する三峰形 ( trimodal ) 粒径分布を有する請求項 1 に記載の方法。 40

**【請求項 13】**

前記加熱の工程が、噴霧乾燥機において前記懸濁小滴を加熱する工程を有する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記加熱の工程が、混合流噴霧乾燥機において前記懸濁小滴を加熱する工程を有する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 15】**

前記加熱の工程が、約 500 以下の温度まで加熱する工程を有する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 16】**

前記加熱の工程が、約 400 以下の温度まで加熱する工程を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記加熱の工程が、約 300 以下の温度まで加熱する工程を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

前記加熱の工程が、約 100 秒以内にわたって加熱する工程を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

前記電極触媒粒子が、約  $30 \mu m$  以下の体積平均粒径を有する請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 20】

前記電極触媒粒子が、担体相上に分散した活性種相を有し、前記担体相が約 10 ~ 約 100 nm の平均一次粒径を有する一次炭素粒子を含む請求項 1 に記載のエネルギー素子アセンブリーパッチ。

【請求項 21】

前記電極触媒粒子が、少なくとも約 60 % の内部空隙率を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 22】

前記電極触媒粒子が、約 4 nm 以下の平均粒径を有する、担持された活性種相を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 23】

前記電極触媒粒子がプロトン伝導相を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 24】

前記電極触媒粒子がプロトン伝導性有機ポリマーを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 25】

前記電極触媒粒子がプロトン伝導性フッ素化有機ポリマーを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 26】

前記電極触媒粒子が、硫酸官能基およびリン酸官能基のうちから選択される官能基を有するフッ素化有機ポリマーを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 27】

前記電極触媒粒子がポリマー相を含む請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 28】

前記電極触媒粒子がフッ素化基を有するポリマー相を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 29】

ポリマー修飾粒子の粉末パッチを製造する方法において、

a ) 無機材料への第 1 の前駆体相およびポリマーへの第 2 の前駆体相を有する前駆体組成物を提供する工程と、

b ) 前記前駆体組成物を霧化して、前駆体小滴を形成する工程と、

c ) 前記前駆体小滴を加熱して、同前駆体小滴から液体を除去し、ポリマー修飾粒子を形成する工程と、

d ) 前記ポリマー修飾粒子を回収する工程とを有する方法。 40

【請求項 30】

前記ポリマーがプロトン伝導性ポリマーである請求項 29 に記載の粉末パッチ製造方法。

【請求項 31】

前記ポリマーがフッ素化有機ポリマーである請求項 29 に記載の粉末パッチ製造方法。

【請求項 32】

前記ポリマーが硫酸官能基およびリン酸官能基のうちから選択される官能基を有する請求項 29 に記載の粉末パッチ製造方法。

【請求項 33】

前記ポリマーが疎水性ポリマーである請求項 29 に記載の粉末パッチ製造方法。

【請求項 34】

50

前記ポリマーがフッ素化基を有する請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。

【請求項 3 5】

前記無機材料が炭素である請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。

【請求項 3 6】

前記無機材料がカーボンブラックである請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。

【請求項 3 7】

前記無機材料がファーネスブラックである請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。

【請求項 3 8】

前記無機材料がアセチレンブラックである請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。

【請求項 3 9】

前記無機材料が、約  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きい表面積を有する炭素である請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。 10

【請求項 4 0】

前記無機材料が高度結晶性炭素を含む請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。

【請求項 4 1】

前記無機材料が炭素を含み、前記ポリマーがプロトン伝導性ポリマーである請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。 20

【請求項 4 2】

前記無機材料が炭素を含み、前記ポリマーが疎水性ポリマーである請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。 20

【請求項 4 3】

前記ポリマー修飾粒子が、約  $1 \mu\text{m}$  ~ 約  $10 \mu\text{m}$  の範囲の体積平均粒径を有する請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。 20

【請求項 4 4】

前記加熱の工程が、噴霧乾燥機において前記前駆体小滴を加熱する工程を有する請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。 20

【請求項 4 5】

前記加熱の工程が、混合流噴霧乾燥機において前記前駆体小滴を加熱する工程を有する請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。 30

【請求項 4 6】

前記加熱の工程が、約 500 以下の温度まで加熱する工程を有する請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。 30

【請求項 4 7】

前記加熱の工程が、約 400 以下の温度まで加熱する工程を有する請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。 30

【請求項 4 8】

前記加熱の工程が、約 300 以下の温度まで加熱する工程を有する請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。 40

【請求項 4 9】

前記加熱の工程が、約 600 秒以内にわたって加熱する工程を有する請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。 40

【請求項 5 0】

前記加熱の工程が、約 300 秒以内にわたって加熱する工程を有する請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。 40

【請求項 5 1】

前記加熱の工程が、約 100 秒以内にわたって加熱する工程を有する請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。 40

【請求項 5 2】

前記加熱の工程が、約 10 秒以内にわたって加熱する工程を有する請求項 2 9 に記載の粉末バッチ製造方法。 50

**【請求項 5 3】**

前記ポリマー修飾粒子が、約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の体積平均粒径を有する請求項29に記載の粉末バッチ製造方法。

**【請求項 5 4】**

前記ポリマー修飾粒子が、少なくとも約40%の内部空隙率を有する請求項29に記載の粉末バッチ製造方法。

**【請求項 5 5】**

前記複合体粒子がほぼ球形の形態を有する請求項29に記載の粉末バッチ製造方法。

**【請求項 5 6】**

電極触媒粒子を含む電極触媒粉末バッチであって、前記粒子が担体相上に分散した活性種相を有する電極触媒粉末バッチの製造方法において、10

- a ) 担体相前駆体および活性種前駆体を含む前駆体組成物を提供する工程と、
- b ) 前記前駆体組成物を霧化して、前駆体小滴を形成する工程と、
- c ) 前記前駆体小滴を約600秒以内の時間にわたって加熱して、前記電極触媒粒子を形成する工程と、
- d ) 前記電極触媒粒子を回収して、前記粉末バッチを形成する工程とを有する方法。

**【請求項 5 7】**

前記加熱の工程が、約300秒以内にわたって加熱する工程を有する請求項56に記載の方法。

**【請求項 5 8】**

前記加熱の工程が、約100秒以内にわたって加熱する工程を有する請求項56に記載の方法。

**【請求項 5 9】**

前記加熱の工程が、約30秒以内にわたって加熱する工程を有する請求項56に記載の方法。

**【請求項 6 0】**

前記加熱の工程が、約10秒以内にわたって加熱する工程を有する請求項56に記載の方法。

**【請求項 6 1】**

前記活性種相が白金金属を有する請求項56に記載の方法。30

**【請求項 6 2】**

前記活性種相が酸化マンガンを含む請求項56に記載の方法。

**【請求項 6 3】**

前記活性種相がコバルトを含む請求項56に記載の方法。

**【請求項 6 4】**

前記活性種相がニッケルを含む請求項56に記載の方法。

**【請求項 6 5】**

前記電極触媒粒子が、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の体積平均粒径を有する単峰形粒径分布を有する請求項56に記載の方法。

**【請求項 6 6】**

前記電極触媒粒子が、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の体積平均粒径を有する双峰形粒径分布を有する請求項56に記載の方法。40

**【請求項 6 7】**

前記加熱の工程が、噴霧乾燥機において前記小滴を加熱する工程を有する請求項56に記載の方法。

**【請求項 6 8】**

前記加熱の工程が、混合流噴霧乾燥機において前記小滴を加熱する工程を有する請求項56に記載の方法。

**【請求項 6 9】**

前記加熱の工程が、約500以下の温度まで加熱する工程を有する請求項56に記載の50

方法。

【請求項 7 0】

前記加熱の工程が、約 400 以下の温度まで加熱する工程を有する請求項 5 6 に記載の方法。

【請求項 7 1】

前記加熱の工程が、約 300 以下の温度まで加熱する工程を有する請求項 5 6 に記載の方法。

【請求項 7 2】

前記電極触媒粒子が、約 30  $\mu\text{m}$  以下の体積平均粒径を有する請求項 5 6 に記載の方法。

【請求項 7 3】

前記担体相が約 10 ~ 約 100 nm の平均一次粒径を有する一次炭素粒子を含む請求項 5 6 に記載の方法。

【請求項 7 4】

前記電極触媒粒子が、少なくとも約 40 % の内部空隙率を有する請求項 5 6 に記載の方法。

【請求項 7 5】

前記活性種相が約 4 nm 未満の平均粒径を有する請求項 5 6 に記載の方法。

【請求項 7 6】

少なくとも第 1 の電極を有するエネルギー素子アセンブリであって、前記電極が少なくとも陰極と陽極と該陰極および該陽極を分離する電解質とを有するアセンブリであって、前記陰極および前記陽極のうちの少なくとも一方が、電極触媒粒子を含む電極触媒層を有し、前記電極触媒粒子は電極触媒前駆体組成物の懸濁小滴を加熱して、前記前駆体から液体を除去し、前記電極触媒粒子を形成することによって形成されているエネルギー素子アセンブリ。

【請求項 7 7】

前記電極触媒粒子が約 30  $\mu\text{m}$  以下の体積平均粒径を有する請求項 7 6 に記載のエネルギー素子。

【請求項 7 8】

前記電極触媒粒子が約 20  $\mu\text{m}$  以下の体積平均粒径を有する請求項 7 6 に記載のエネルギー素子。

【請求項 7 9】

前記電極触媒粒子が約 10  $\mu\text{m}$  以下の体積平均粒径を有する請求項 7 6 に記載のエネルギー素子。

【請求項 8 0】

前記電極触媒粒子が、担体相および該担体相上に分散された活性種相を有する複合電極触媒粒子である請求項 7 6 に記載のエネルギー素子アセンブリ。

【請求項 8 1】

前記電極触媒粒子が、担体相および該担体相上に分散された白金金属相を有する複合電極触媒粒子である請求項 7 6 に記載のエネルギー素子アセンブリ。

【請求項 8 2】

前記加熱の工程が、噴霧乾燥機において前記懸濁小滴を加熱する工程を有する請求項 7 6 に記載のエネルギー素子アセンブリ。

【請求項 8 3】

前記加熱の工程が、混合流噴霧乾燥機において前記懸濁小滴を加熱する工程を有する請求項 7 6 に記載のエネルギー素子アセンブリ。

【請求項 8 4】

前記加熱の工程が、約 500 以下の温度まで加熱する工程を有する請求項 7 6 に記載のエネルギー素子アセンブリ。

【請求項 8 5】

前記加熱の工程が、約 400 以下の温度まで加熱する工程を有する請求項 7 6 に記載の

10

20

30

40

50

エネルギー素子アセンブリ。

【請求項 8 6】

前記加熱の工程が、約 300 以下の温度まで加熱する工程を有する請求項 7 6 に記載のエネルギー素子アセンブリ。

【請求項 8 7】

前記加熱の工程が、約 600 秒以内にわたって加熱する工程を有する請求項 7 6 に記載のエネルギー素子アセンブリ。

【請求項 8 8】

前記加熱の工程が、約 100 秒以内にわたって加熱する工程を有する請求項 7 6 に記載のエネルギー素子アセンブリ。

【請求項 8 9】

前記電極触媒粒子が、担体相上に分散した活性種相を含み、前記担体相が約 10 ~ 約 100 nm の平均一次粒径を有する一次炭素粒子を含む請求項 7 6 に記載のエネルギー素子アセンブリ。

【請求項 9 0】

前記エネルギー素子が燃料電池である請求項 7 6 に記載のエネルギー素子。

【請求項 9 1】

前記エネルギー素子がプロトン交換膜燃料電池である請求項 7 6 に記載のエネルギー素子。

【請求項 9 2】

前記エネルギー素子が直接メタノール燃料電池である請求項 7 6 に記載のエネルギー素子。

【請求項 9 3】

前記エネルギー素子がアルカリ燃料電池である請求項 7 6 に記載のエネルギー素子。

【請求項 9 4】

前記エネルギー素子がリン酸燃料電池である請求項 7 6 に記載のエネルギー素子。

【請求項 9 5】

前記エネルギー素子がバッテリーである請求項 7 6 に記載のエネルギー素子。

【請求項 9 6】

前記電極触媒粒子がほぼ球形の形状を有する請求項 7 6 に記載のエネルギー素子。

【請求項 9 7】

少なくとも陰極と、陽極と、該陰極と該陽極を分離する膜とを有する膜電極アセンブリにおいて、前記陰極および前記陽極のうちの少なくとも一方が、電極触媒前駆体組成物の懸濁小滴を加熱することで形成された電極触媒粒子を含む膜電極アセンブリ。

【請求項 9 8】

前記電極触媒粒子が、担体相および該担体相上に分散された活性種相を有する複合電極触媒粒子である請求項 9 7 に記載の膜電極アセンブリ。

【請求項 9 9】

前記電極触媒粒子が、担体相および該担体相上に分散された白金金属相を有する複合電極触媒粒子である請求項 9 7 に記載の膜電極アセンブリ。

【請求項 10 0】

前記加熱の工程が、噴霧乾燥機において前記懸濁小滴を加熱する工程を有する請求項 9 7 に記載の膜電極アセンブリ。

【請求項 10 1】

前記加熱の工程が、混合流噴霧乾燥機において前記懸濁小滴を加熱する工程を有する請求項 9 7 に記載の膜電極アセンブリ。

【請求項 10 2】

前記加熱の工程が、約 400 以下の温度まで加熱する工程を有する請求項 9 7 に記載の膜電極アセンブリ。

【請求項 10 3】

10

20

30

40

50

前記加熱の工程が、約 300 以下の温度まで加熱する工程を有する請求項 9 7 に記載の膜電極アセンブリ。

【請求項 104】

前記加熱の工程が、約 600 秒以内にわたって加熱する工程を有する請求項 9 7 に記載の膜電極アセンブリ。

【請求項 105】

前記加熱の工程が、約 100 秒以内にわたって加熱する工程を有する請求項 9 7 に記載の膜電極アセンブリ。

【請求項 106】

前記電極触媒粒子が、約 30  $\mu\text{m}$  以下の体積平均粒径を有する請求項 9 7 に記載の膜電極 10 アセンブリ。

【請求項 107】

前記電極触媒粒子が、担体相上に分散した活性種相を含み、前記担体相が約 10 ~ 約 100 nm の平均一次粒径を有する一次炭素粒子を含む請求項 9 7 に記載の膜電極アセンブリ。

【請求項 108】

少なくとも陰極と、陽極と、該陰極と該陽極を分離する膜とを有する膜電極アセンブリにおいて、前記陰極および前記陽極のうちの少なくとも一方が電極触媒層を有し、該電極触媒層がほぼ球形の電極触媒粒子を含む膜電極アセンブリ。

【請求項 109】

前記電極触媒粒子が、約 30  $\mu\text{m}$  以下の体積平均粒径を有する請求項 108 に記載の膜電極アセンブリ。

【請求項 110】

前記電極触媒粒子が、担体相上に分散した活性種相を有する複合電極触媒粒子である請求項 108 に記載の膜電極アセンブリ。

【請求項 111】

前記電極触媒粒子が、少なくとも約 40 % の内部空隙率を有する請求項 108 に記載の膜電極アセンブリ。

【請求項 112】

電極触媒粒子を含む液体媒体であって、前記液体媒体は直接書き込み手段を用いて堆積して電極触媒層を形成するよう適合されており、前記液体媒体が、液体キャリアと該液体キャリア中に分散した体積平均粒径が約 30  $\mu\text{m}$  以下のほぼ球形の電極触媒粒子とを含む液体媒体。

【請求項 113】

前記体積平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$  ~ 約 10  $\mu\text{m}$  である請求項 112 に記載の液体媒体。

【請求項 114】

前記電極触媒粒子が、一次担体粒子上に分散した活性種相を有する二次粒子である請求項 112 に記載の液体媒体。

【請求項 115】

前記電極触媒粒子が、約 10 nm ~ 約 100 nm の平均一次粒径を有する一次炭素担体粒子上に分散した活性種相を有する二次粒子である請求項 112 に記載の液体媒体。

【請求項 116】

前記電極触媒が一次炭素担体粒子上に分散した白金金属活性種相を有する請求項 112 に記載の液体媒体。

【請求項 117】

前記電極触媒が一次炭素担体粒子上に分散した MnO<sub>x</sub> 活性種相を有する請求項 112 に記載の液体媒体。

【請求項 118】

前記液体媒体が、溶媒およびカルボキシメチルセルロース結合剤を含む請求項 112 に記載の液体媒体。

**【請求項 119】**

電極触媒層の堆積方法において、

- a ) 液体キャリア中にほぼ球形の電極触媒粒子を分散させて液体媒体を形成する工程であつて、前記電極触媒粒子が約 30 μm 以下の体積平均粒径を有する工程と、
- b ) 前記液体媒体を、インクジェット装置を用いて表面上に堆積する工程と、
- c ) 前記液体媒体を加熱して、電極触媒層を形成する工程とを有する方法。

**【請求項 120】**

前記体積平均粒径が約 1 μm ~ 約 10 μm である請求項 119 に記載の方法。

**【請求項 121】**

前記電極触媒粒子が、一次担体粒子上に分散した活性種相を有する二次粒子である請求項 119 に記載の方法。 10

**【請求項 122】**

前記電極触媒粒子が、平均一次粒径約 10 nm ~ 約 100 nm の一次炭素担体粒子上に分散した活性種相を有する二次粒子である請求項 119 に記載の方法。

**【請求項 123】**

前記電極触媒が一次炭素担体粒子上に分散した白金金属活性種相を有する請求項 119 に記載の方法。

**【請求項 124】**

前記電極触媒が一次炭素担体粒子上に分散した MnO<sub>x</sub> 活性種相を有する請求項 119 に記載の方法。 20

**【請求項 125】**

前記液体媒体が、溶媒およびカルボキシメチルセルロース結合剤を含む請求項 119 に記載の方法。

**【請求項 126】**

前記加熱の工程が、少なくとも約 200 の温度まで加熱する工程を有する請求項 119 に記載の方法。

**【請求項 127】**

少なくとも陰極と、陽極と、該陰極と該陽極を分離する膜とを有する膜電極アセンブリにおいて、前記陰極および前記陽極のうちの少なくとも一方が、活性種相および該活性種層と十分に混和されたポリマー相を有する電極触媒粒子を含む膜電極アセンブリ。 30

**【請求項 128】**

前記ポリマー相がプロトン伝導性ポリマーを含む請求項 127 に記載に膜電極アセンブリ。

**【請求項 129】**

前記ポリマー相が疎水性ポリマーを含む請求項 127 に記載に膜電極アセンブリ。

**【請求項 130】**

前記ポリマー相が親水性ポリマーを含む請求項 127 に記載に膜電極アセンブリ。

**【請求項 131】**

前記ポリマー相がフルオロカーボンポリマーを含む請求項 127 に記載に膜電極アセンブリ。 40

**【請求項 132】**

前記ポリマー相がパーカーフルオロハイドロカーボンポリマーを含む請求項 127 に記載に膜電極アセンブリ。

**【請求項 133】**

前記電極触媒粒子が一次炭素担体粒子を含む請求項 127 に記載に膜電極アセンブリ。

**【請求項 134】**

前記電極触媒粒子が、約 10 nm ~ 約 100 nm の平均一次粒径を有する一次炭素担体粒子を含む請求項 127 に記載に膜電極アセンブリ。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

## (発明の背景)

## 1. 発明の分野

本発明は、燃料電池などのエネルギーデバイス作製のための電極触媒粉末などの微粒子材料およびこのような粉末の製造方法、ならびに粉末を組み込む製品およびデバイスに関する。この粉末は、好ましくは、前駆体を微粒子材料に噴霧処理することにより製造される。

## 【0002】

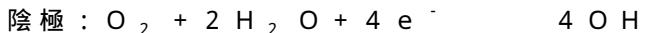
## 2. 関連技術の説明

携帯式で手に持てるサイズの電子デバイスの出現と再生不可能な天然資源にますます負担がかかることによる電気自動車に対する増大する要求により、高性能で経済的なパワーシステムの早急な開発が求められている。このようなパワーシステムには、電池を用いる改良されたエネルギー貯蔵デバイスと燃料電池を用いるエネルギーの生成が必要である。

## 【0003】

競合力のある多くの利点をもたらす金属 - 空気電池の 1 タイプは亜鉛 - 空気電池であり、酸素と亜鉛の酸化還元対に基づく。亜鉛 - 空気電池は、雰囲気空気から酸素を吸着し、空気電極と呼ばれる陰極で酸素還元触媒を用いて酸素を還元することにより作動する。酸素が還元されるとき、亜鉛金属は酸化される。放電中の亜鉛 - 空気アルカリ電池の反応は以下の通りである。

## 【0004】



通常、空気電極は亜鉛電極と交互にスタックされており、空気に対して開放されている容器にパッケージされている。電池セルが放電するとき、酸素は陰極で  $\text{O}^{2-}$  に還元され、同時に亜鉛金属は陽極で  $\text{Zn}^{2+}$  に酸化される。陽極を再生するために  $\text{Zn}$  を電解質水溶液から電着できるので、亜鉛 - 空気電池は一次電池であると同様に二次電池でもありうる。

## 【0005】

他の充電可能な電池システムに勝る亜鉛 - 空気二次電池の利点には、安全性、長い作動時間および軽量性がある。この電池は毒性材料を含んでおらず 1 気圧で作動する。充電可能な大抵のリチウム - イオン電池の 2 から 4 時間に比べて、それらは 10 から 14 時間の長い時間作動し、それらは放電することなく長期間保存できる。亜鉛 - 空気電池は軽量であるため出力密度（単位重量もしくは体積あたりの出力）が大きく、これは移動式の用途に理想的である。

## 【0006】

しかし、亜鉛 - 空気二次電池に関する 2 つの主な問題は、全出力が限られていることと繰返し充電性 / サイクル寿命がよくないことである。最新の電子機器の高い要求を満たそうとする電池製造業者にとって、大きな出力は主な関心領域になっている。現行の亜鉛 - 空気電池は、通常この電池をある特定の低出力ラップトップおよび比較的低出力を必要とする他の移動式デバイスに用いることを可能にする約 200 から 450 W / kg を出すことができる。しかし、大抵のラップトップおよび他の移動式電子デバイスは、現行の亜鉛 - 空気電池が供給できるより大きなレベルの出力の電池を必要としている。亜鉛 - 空気電池の出力が小さい主な理由は、空気電極で酸素を還元する触媒反応の非効率に関係があると考えられている。触媒に接触しにくいことならびに触媒および隣接カーボン周辺の局所微細構造が酸素還元の効率を低下させる。例えば、ピー・エヌ・ロスら (P. N. Ross et al.)、Journal of the Electrochemical Society、Vol. 131、pg. 1742 (1984) を参照。

## 【0007】

繰返し充電性もまた亜鉛 - 空気電池の 1 つの問題である。この電池のサイクル寿命は短く、約 200 回あるいはそれ以下の充電サイクルの後に性能がかなり低下する。亜鉛 - 空気

10

20

30

40

50

電池のサイクル寿命の短さはやはり空気電極で使用されている触媒に関係があると考えられている。具体的には、これらのシステムで電極触媒として使用されているカーボンの腐食により容量が低下し、したがって放電時間が減少するようになると考えられている。

#### 【0008】

現在、一次（充電不可）アルカリ亜鉛・空気電池は長期間に渡り低電流密度を必要とする補聴器および他のデバイスを作動させるのに用いられている。補聴器の亜鉛・空気電池はまた空気陰極および亜鉛系陽極を含む。電極触媒粉末は空気陰極層に形成されており、触媒的に空気中の酸素を水酸化物イオンに変換する。次に、水酸化物イオンはアルカリ性電解質中をセパレータを通して陽極に輸送され、そこで亜鉛と反応して亜鉛酸塩（zincate、 $Zn(OH)_4^{2-}$ ）イオンおよび亜鉛イオン（ $Zn^{2+}$ ）を生成し、電子を遊離する。空気陰極の改良された電極触媒粉末がこのような一次電池の寿命を都合よく延長するであろう。10

#### 【0009】

エネルギー貯蔵における改良に加えて、環境にやさしく経済的なエネルギー生成における改良が求められている。燃料電池は、燃焼させることなくまた事実上汚染することなく、化学反応のエネルギーを電気エネルギーに変換することができる電気化学的デバイスである。燃料電池は、化学反応物を燃料電池に連続的に送りつつ化学エネルギーを電気エネルギーに変換するので電池と異なる。燃料電池をオフにすると、その電位はゼロである。結果として、燃料電池は連続的電気エネルギー源を製造するのに通常用いられ、燃焼エンジン、原子力発電および石炭燃焼発電所などの連続的電気エネルギー生産の他の形態と競合する。燃料電池で用いられる電解質により様々なタイプの燃料電池が分類されている。燃料電池の5つの主なタイプは、アルカリ、溶融炭酸塩、リン酸、固体酸化物およびプロトン交換膜（PEM）あるいは固体ポリマー燃料電池である。20

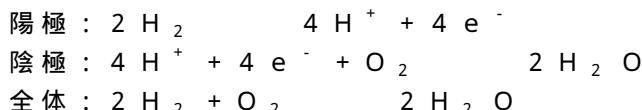
#### 【0010】

これらのエネルギーデバイスにとって決定的に重要な要件の1つは、反応物の電気エネルギーへの触媒的変換を効率的に行うことである。このようなデバイスを大規模に商業化することに対する大きな障害は、この変換プロセス用の非常に効率的な電極触媒の欠如である。

#### 【0011】

化学反応に電極触媒を利用する燃料電池の1つの例はプロトン交換膜燃料電池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell、PEMFC）である。PEMFCスタックは、それぞれが例えばカーボンクロスから構成される陰極と陽極を含む数百の膜電極アセンブリ（membrane electrode assembly、MEA）を含む。陽極と陰極は、膜の両側に触媒層を有するプロトン交換膜を挟み込んでいる。水素が陽極に供給され、また酸素（空気）が陰極に供給されるとき出力が生じる。陽極触媒層の白金系触媒により通常触媒される反応において、水素はイオン化されてプロトンと電子を生ずる。プロトンは、プロトン交換膜を通して膜の反対側（陰極）の触媒層に輸送され、そこで別の触媒、通常は白金もしくは白金合金がプロトンと酸素の反応を触媒して水を生成する。反応を以下のように書くことができる。30

#### 【0012】



陽極で生成した電子は、電力を供給する電気回路を介して陰極に送られる。

燃料電池の商業化を成功させるために検討しなければならない決定的に重要な論点は、セルのコスト、セルの性能および運転寿命である。自動車用途では出力密度の向上が決定的に重要であり、一方静置用途ではより大きな電圧効率が必要である。燃料電池のコストの見地から、現行の燃料電池スタックは、陽極および陰極のそれぞれに電極の平方センチメートルあたり約4ミリグラムの白金を担持させて、白金電極触媒を含むMEAを用いている。平方センチメートルあたり0.42ワットの典型的なセル性能で、キロワットあたり4050

約 19 グラムの白金が必要である ( 8 mg Pt / cm<sup>2</sup> 割る 0.42 ワット / cm<sup>2</sup> ) 。白金属は非常に高価であり、これらのセルが経済的に実現性を有するためには、電極触媒のかなりのコスト削減が必要である。しかし、白金電極触媒の存在に頼ってセルの性能を向上させようとする強い要望もあるので、貴金属の量を減らすことは適切な解決法ではない。

### 【 0013 】

主な技術的挑戦は酸化剤としての空気がある陰極の性能を向上させることである。酸素還元のための白金属電極触媒はアルカリ性および酸性電解質媒体の何れでも用いられており、また PEM 燃料電池、アルカリ燃料電池、ハイブリッド燃料電池その他で用いられている。

10

### 【 0014 】

担体材料上に活性種を有する電極触媒粉末の通常の合成法にはいくつかの工程が含まれる。第 1 に、適当な高表面積触媒担体（例えば、アルミナ、チタニア、シリカまたはカーボン）に、活性種の前駆体が含まれる溶液を含浸させる。活性種前駆体の吸着が起こりまた担体表面に前駆体が均一に付着し終えるのに十分な接触時間が取られる。次に、例えば 100 °C から 120 °C の温度で約 2 から 12 時間かけて、溶媒を除去するために触媒を乾燥させる。次に、触媒を空气中で高温、通常 400 °C から 600 °C に加熱して、前駆体を活性種に変換する。通常、酸化物触媒はさらなる処理を必要としない。

### 【 0015 】

前記方法では一般に、組成および複合体粉末の微細構造が結果的に十分制御されていない。モルフォロジーおよび電極触媒粉末の表面積が触媒の性能に決定的に重要な影響を有する特性である。モルフォロジーは充填密度を定め、また表面積は、電極触媒合成中に活性種が形成される表面吸着中心のタイプと数を定める。電極触媒粉末の基本的な特性を制御できることは、エネルギー貯蔵および生産デバイスの将来の開発にとっての主な障害である。

20

### 【 0016 】

粒径、表面積および細孔構造などの粉末特性に対する制御が可能と考えられる電極触媒粉末を製造することができる柔軟性の高い製造方法、ならびに既存の製造方法を用いて製造することが困難であるか不可能である組成物に対応する多用途性を提供することは有利であると考えられる。そのような粉末が実質的に連続的に大量に製造可能であるならば、それは特に有利であると考えられる。薄層を備えかつ改良された特性を有する、電池および燃料電池などの、改良された装置を提供することも有利であると考えられる。

30

### 【 0017 】

#### ( 発明の詳細な説明 )

本発明は一般に、燃料電池および電池で有用な電極触媒粉末などの、エネルギーデバイスの製作に有用な粉末、ならびにこの粉末を製造する方法に関する。本発明の好ましい一実施形態は、電池および燃料電池に有用な、化学反応を触媒するための複合電極触媒粉末に関する。本発明はこれらの粉末を用いて作製された新規なデバイスにも関する。一例としては、PEM 燃料電池などの燃料電池がある。別の例は酸素を還元するのに空気陰極を利用する金属 - 空気一次電池である。独特の構造を形成するための直接描画デポジション技術を用いて、本発明による材料を、薄い層に都合よく形成することができる。

40

### 【 0018 】

一実施形態によれば、本発明は複合電極触媒粒子を対象とする。本明細書では、複合電極触媒粉末もしくは粒子は、カーボンもしくは金属酸化物などの担体の相の上に分散している金属もしくは金属酸化物などの少なくとも第 1 の活性種の相を個々の粒子内に含むものである。本発明の複合体粉末は異なる粒子の単なる物理的混合物ではなく、活性種相および担体相の両方を含む粒子からなる。粒子成分の組成および比率を独立に変えることが可能であり、また特定の用途のために必要であれば、カーボン、金属、金属合金、金属酸化物、混合金属酸化物、有機金属化合物およびこれらの部分熱分解生成物の様々な組合せをつくり出すことができる。本発明の一実施形態は 2 種以上の異なる材料を活性種としても

50

つ複合電極触媒粒子を対象とする。1例としては、カーボンに担持されたAgとMnO<sub>x</sub>の組合せがいくつかの電極触媒用途に有用でありうる。多数の活性種からなる他の例は、ポルフィリン、部分分解ポルフィリン、CoおよびCoOの混合物である。カーボンは担体相として好ましい材料であるが、いくつかの電極触媒用途では金属酸化物などの他の材料が有用でありうる。

#### 【0019】

本発明の一実施形態によれば、電極触媒粉末は金属-カーボン複合電極触媒粒子を含む。金属-カーボン複合電極触媒粒子はカーボン担体相上に分散している少なくとも第1の金属相からなる活性種を含む。金属層は如何なる金属でも含むことができ、特に好ましい金属は粉末の用途によるであろう。金属相は第1の金属が1種または複数の合金元素と合金化されている金属合金であってもよい。本明細書では、金属合金という用語には2種以上の金属の間の金属間化合物が含まれる。例えば、白金金属相なる用語は、純粋な白金金属と同様に、白金アロイすなわち白金合金を指す。金属-カーボン電極触媒粉末はまた、独立した相として担体上に分散している2種以上の金属を含むこともできる。

#### 【0020】

電極触媒的活性種として好ましい金属には、白金族金属および貴金属、特にPt、Ag、Pd、Ru、Osおよびこれらの合金が含まれる。金属相にはまた、Ni、Rh、Ir、Co、Mo、W、V、Nb、Al、Ta、Ti、Zr、Hf、Zn、Fe、Cu、Ga、In、Si、Ge、Sn、Y、La、ランタニド金属およびこれらの金属の組合せあるいは合金の群から選択される金属を含めることができる。本発明に従って使用される好ましい金属合金には、Ptと他の金属、例えばRu、Os、Cr、Ni、MnおよびCoとの合金が含まれる。これらの中で時に好ましいのは、水素陽極で用いられるPt-Ru、酸素陰極で用いられるPt-Cr-Coである。

#### 【0021】

本発明の別の好ましい実施形態は、カーボン担体上に分散している金属酸化物活性種を含む金属酸化物-カーボン複合電極触媒粒子を対象とする。遷移金属、好ましくは様々な酸化状態の酸化物として存在する遷移金属の酸化物から、また最も好ましくはそれらの結晶構造に酸素欠損を有する遷移金属酸化物から、金属酸化物活性種の相を選択することができる。

#### 【0022】

例えば、分散している金属酸化物は、Au、Ag、Pt、Pd、Ni、Co、Rh、Ru、Fe、Mn、Cr、Mo、Re、W、Ta、Nb、V、Hf、Zr、TiもしくはAl金属の酸化物でありうる。本発明による特に好ましい金属酸化物は酸化マンガン(MnO<sub>x</sub>、xは1から2)である。分散している活性相は異なる酸化物の混合物、2種以上の異なる金属酸化物の固溶体もしくは複合酸化物を含むことができる。金属酸化物は化学量論であっても非化学量論的であってもよく、また異なる酸化状態を有する1種の金属の酸化物の混合物であってもよい。金属酸化物はアモルファスであってもよい。

#### 【0023】

金属-空気二次電池などのいくつかの用途で、還元および酸化反応を触媒することができる、本発明による電極触媒材料の例には、酸素欠損金属酸化物ならびに金属酸化物に含まれる金属の酸化状態の変化により還元/酸化反応を行なうことができる金属酸化物が含まれる。ある化合物は多機能であり、1つの化合物に多くの特性(attribute)を有する。このような酸化物を担体上に分散させることは必ずしも必要ではない。

#### 【0024】

例えば、本発明に従って電極触媒としてペロブスカイト相酸化物を用いることができ、この酸化物は電極触媒活性、高表面積および電気電導性を提供する。このようなペロブスカイト相酸化物の具体例には、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>(xは0から1)およびLa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>(xは0から1)が含まれる。本発明による特に好ましい1つの金属酸化物電極触媒は酸素欠損コバルト-ニッケル酸化物、Co<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>z</sub>であり、これは金属水素化物電池の電極として有用である。この種類の他の金属酸化物に

10

20

30

40

50

は、一般式が  $A B_2 O_4$  で、A が Mg、Ca、Sr、Ba、Fe、Ru、Co、Ni、Cu、Pd、Pt、Eu、Sm、Sn、Zn、Cd、Hg などの 2 値の金属もしくはこれらの組合せから選択され、B が Co、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Y、Sc、ランタニド金属などの 3 値の金属もしくはこれらの組合せから選択されるスピネルが含まれる。他の有用な金属酸化物には、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化鉄、酸化チタン、酸化ジルコニアム、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ、酸化ガリウムおよび金属没食子酸塩、ルテニウム酸化物および金属ルテニウム酸塩、酸化クロム、モリブデンおよびタンクステン、酸化銅および銅含有ペロブスカイト相金属酸化物、酸化バナジウム、ニオビウムおよびタンタルが含まれる。

## 【0025】

本発明によって有用でありうる別の種類の触媒は、担体相上に分散しているかあるいは担体相をもたない分子性化合物から誘導されるものである。このような材料の例は、 $O_2$  の  $OH^-$  への還元を触媒するが、 $OH^-$  の酸化の間に酸化される金属ポルフィリン錯体である。この種のものは一次電池およびアルカリ燃料電池などの燃料電池に適している。このグループに含まれるのは Co、Fe、Zn、Ni、Cu、Pd、Pt、Sn、Mo、Mn、Os、Ir および Ru の金属ポリフィリン錯体である。他の金属配位子錯体はこれらの触媒的酸化および還元反応において活性であり得、本明細書に記載される方法によりこれらを製造することができる。ポルフィリン、テトラアザアヌレン (tetraazaaannulene)、フタロシアニン (phthalocyanine) および他のキレート剤で代表される、N4-金属キレートの類から、このような金属配位子を選択することができる。ある場合には、有機配位子が還元および酸化反応を触媒する活性がある。ある場合には、そのままのポルフィリン環系の場合にそうでありうるように、配位子はそのまで活性であるが、そうでなければ熱処理中にそれらを部分的に反応させて触媒的反応において、やはり活性でありうる別の化学種を生成させることもできる。例はポルフィリンもしくは他の有機化合物から誘導される反応生成物である。

## 【0026】

カーボンは  $O_2$  の  $OH^-$  への還元に必要であり、過酸化物の水酸化物イオンへの還元に関与していると考えられている。他のカーボン系活性種にはホモ-フラーレンおよびヘテロ-フラーレンならびにカーボンナノチューブ系材料が含まれる。

## 【0027】

金属および金属合金（金属間化合物を含む）の粉末はまた電極、特にある特定の電池セルの陽極に有用である。このような金属化合物の例には、LaNi<sub>5</sub>、La-Ni-Co-Al、Nd-Ce-Ni-Co-Al および V-Ti-Cr-Ni が含まれる。

## 【0028】

電極触媒粉末に加えて、本発明によるエネルギーデバイス構成要素を作製するために他の細かい粉末が有用である。これらの中には、支持材料、疎水性材料、導電性材料および誘電体などの膜分離用絶縁材料がある。例えば、銀 (Ag) およびニッケル (Ni) などの金属は電池セルの電流コレクタに利用できる。

## 【0029】

本発明の一実施形態によれば、カーボン粒子あるいは電極触媒粒子などの粒子は、ポリマー、例えば TEFILON (登録商標) (イーアイデュポンドゥヌムール (E.I.duPont de Nemours) [米国デラウェア州ウィルミントン (Wilmington) 所在]) などのテトラフルオロエチレン (TFE) フルオロカーボンポリマーあるいはスルホン化パフルオロハイドロカーボンポリマー (例えば NAFION (登録商標)、イーアイデュポンドゥヌムール (E.I.duPont de Nemours) [米国デラウェア州ウィルミントン (Wilmington) 所在]) などのプロトン伝導性ポリマーのようなポリマーで修飾される。例えば、以下に記載されるように、エネルギーデバイスに疎水性層を形成するために、ポリマー修飾カーボン粒子を用いることができる。TEFILON (登録商標) とカーボンの比を調節することにより、疎水性を調節することができる。ある用途では、ポリマー修飾電極触媒粒子をつくるために、電極触媒粒子

10

20

30

40

50

に T E F L O N (登録商標) を組み込むこともできる。

#### 【 0 0 3 0 】

前記の複合電極触媒粉末は、活性種を担持するカーボンあるいは金属酸化物などのより小さい一次粒子の凝集体からなる二次担体相を含む。二次担体相を形成するために 2 種以上の一次粒子を混合することができる。例としては、二次担体相を形成するために 2 種以上の微粒子カーボン(例えば、アモルファスおよびグラファイト)を一緒にすることができます。2 種の微粒子カーボンは、触媒の性能を向上させるために組み合せる異なる性能特性をもっていることができる。

#### 【 0 0 3 1 】

電極触媒粒子の組成が均一でありうるということは本発明の 1 つの利点である。材料の均一度は液体からの沈澱などの従来の形成方法によっては得られないことが多い。しかし、電極触媒粒子内に組成勾配を意図的につけることも可能である。例えば、複合体粒子内の活性種濃度は、担体相の表面でその中心付近より高いことも低いことも可能であり、10 から 100 重量パーセントの組成変化に相当する勾配を得ることができる。粒子を直接描画デポジションにより付着させると、本明細書で以下に記載されるように、粒子はそれらの構造上のモルフォロジーをもち続け、したがって組成勾配の機能性を利用することが可能である。

#### 【 0 0 3 2 】

さらに、本電極触媒粒子は通常高純度であるため、電極触媒活性を上げることができます。従来技術の電極触媒粉末の不純物の多くは、前駆体と界面活性剤に由来する。本発明の電極触媒粒子の表面不純物は、X線光電子分光法(XPS)による測定では、好都合にも 1 原子パーセントより小さいことが可能である。

#### 【 0 0 3 3 】

結晶性担持活性種のための好ましいカーボンの形態はアモルファスである。Pt のような担持金属の好ましいカーボンは、Pt の分散には実質的に表面水酸基をもたない還元されたカーボン表面が好ましいために、結晶性のカーボンである。担持 MnO<sub>x</sub> では、結晶性カーボン担体であることがやはり好ましい。好ましくは、担体相を構成する一次粒子の結晶性は、特定の用途に対して選ばれる材料の選択を通してコントロールされる。グラファイトカーボンは燃料電池および電池の長期運転安定性にとって好ましい。アモルファスカーボンは担持活性種にとってより小さい結晶子サイズが望ましい場合に好ましい。

#### 【 0 0 3 4 】

複合体粒子における二次担体相(すなわち、凝集した一次粒子)の全体としての密度は、担体相の空隙率(porosity)に関係する。複合電極触媒粒子の利用可能(例えば、開いた)空隙率は約 5 から 98 パーセントであることが好ましく、より好ましくは少なくとも約 40 パーセントであり、さらにより好ましくは少なくとも約 60 % である。二次担体相の細孔径分布を制御することもでき、また平均細孔径は、好ましくは、約 10 から約 100 ナノメートル、例えば約 10 から 20 ナノメートルである。加えて、平均内部細孔径は、好ましくは約 20 ナノメートル以下であり、より好ましくは約 15 ナノメートル以下である。大きな空隙率は二次構造体に化学種が速く出入りするのに好都合である。粒子密度が小さいことはまた、長期間粒子を懸濁させておく必要があるインクジェットデポジションなどの印刷技術で、より容易に粒子を懸濁させておくことを可能にする。例としては、エアロゲルカーボンまたはエアロゲル金属酸化物の密度は、1 g / cm<sup>3</sup> よりずっと小さいことが可能である。

#### 【 0 0 3 5 】

電極触媒粒子の凝集は、粒子を付着させるために用いられる液体への粉末の分散性などの、粉末バッチの性質に影響を与える可能性がある。したがって、粉末バッチの粒子の凝集は最少であることが好ましい。

#### 【 0 0 3 6 】

電極触媒粒子の形状がほぼ球状であるということも本発明の 1 つの利点である。すなわち、粒子の形状は、好ましくは、ぎざぎざまたは凹凸を有さない。直接描画デポジション(

10

20

30

40

50

direct write deposition) を含む様々な技術を用いて球状粒子を都合よく付着させることができ、また球状粒子は薄く充填密度が大きい層を形成することができる。

#### 【0037】

さらに、本発明による複合体電極触媒は、好ましくは少なくとも約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも約 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも約 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 、またより一層好ましくは少なくとも約 $600\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する。表面積は通常、触媒粒子内の利用できる細孔の内部表面積を含む、粉末の表面積を示す BET 窒素吸着法を用いて測定される。活性種の高分散と併さった高表面積は一般に触媒活性を増加させる。

#### 【0038】

本発明の一実施形態によれば、複合電極触媒粒子はカーボン担体を、担体表面上の好ましくは少なくとも約 1 重量パーセントの活性種、より好ましくは少なくとも約 5 重量パーセントの活性種、またさらに一層好ましくは 10 重量パーセントの触媒的活性種とともに含む。一実施形態において、この粒子は約 20 ~ 約 40 重量パーセントの活性種相を含む。このような組成レベルが多くの用途で最も利点のある電極触媒の性質をもたらすということが見出された。しかし、カーボン担体上に分散している活性種の好ましいレベルは、カーボンの全表面積、活性種のタイプおよび粉末の用途によるであろう。表面積が小さいカーボン担体は、表面積が大きく活性種の担持が多い担体に比べて、活性種の表面濃度を同様にするためには、その表面の活性種のパーセンテージは小さくなければならないであろう。

#### 【0039】

担体相上に分散している活性種相の平均の大きさは、その粒子が、本明細書ではどちらもクラスタと呼ばれる、複数の小さな単結晶もしくは結晶子のクラスタを含むようなものであることが好ましい。一実施形態において、活性種クラスタ平均径は好ましくは約 10 ナノメートル以下であり、より好ましくは約 4 ナノメートル以下であり、またより一層好ましくは約 3 ナノメートル以下である。一実施形態において、平均クラスタサイズは約 0.5 から 5 ナノメートルである。本発明の別の実施形態において、少なくとも約 50 パーセントの個数、より好ましくは少なくとも約 60 パーセントの個数、またより一層好ましくは少なくとも 70 パーセントの個数の活性種クラスタが約 3 ナノメートル以下の粒径を有する。このように小さな結晶子クラスタを備える分散された活性種を有する複合電極触媒粉末は、より大きなクラスタを有する活性種相を含む複合体粉末に比べて触媒の性質が好都合にも向上している。本発明の方法は、粒子を形成する間において反応温度および/または滞留時間を制御することにより、結晶化度の制御が都合よくできる。

#### 【0040】

活性種が金属を含む場合、金属相の金属の酸化状態は、好ましくはゼロ、すなわち純金属に近い。より高い酸化状態は電極触媒粉末の活性にとって有害であると考えられている。本発明の方法は、金属の酸化状態の優れた制御を好都合にも可能にする。

#### 【0041】

本発明の電極触媒粉末は、よく制御された粒径を通常有する。本発明の一実施形態によれば、体積平均粒径は約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは、約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらにより好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。さらに、体積平均粒径は少なくとも約 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは少なくとも約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、またより一層好ましくは、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ などのように少なくとも約 $1\text{ }\mu\text{m}$ である。本明細書では、平均粒径は中央粒径( $d_{50}$ )である。本明細書で開示された好ましい範囲内の平均粒径を有する粉末バッチは、本発明による電池および燃料電池などの独特なエネルギーデバイスを製造するのに有利である薄い電極触媒層の形成を可能にする。

#### 【0042】

二次担体相、一次粒子、および活性種の粒径分布は触媒性能を決めるのに重要であり、本発明によればこれらを十分制御することができる。二次担体相にとって、狭いオリフィス

10

20

30

40

50

を通して詰まらせることがなく粒子を付着させることができ、薄い層を形成できるように、比較的狭い粒径分布が好ましい。例えば、粒子の少なくとも約50体積パーセントが体積平均粒径の約2倍以下の粒径であることが好ましく、また粒子の少なくとも約75体積パーセントが体積平均粒径の約2倍以下の粒径であることがより好ましい。粒径分布は、充填密度を都合よくも向上させることができる、バイモーダル(bimodal)あるいはトリモーダル(trimodal)であってもよい。

#### 【0043】

本明細書に記載されるプロセス、すなわち噴霧処理により製造される粉末は球状粒子のいくつかの凝集体を含むことがある。ミクロンサイズの粒子は、それらの大きな表面エネルギーにより緩い凝集体をつくることが多い。液体媒体中で超音波をかけるか、あるいは篩にかけるなどの処理により、このような緩い凝集体を分散させることができる。本明細書で記載された粒径分布は、粉末試料を水などの媒体中で界面活性剤と混合し超音波浴もしくはホーンのいずれかによって短時間超音波をかけることにより測定される。超音波ホーンは緩い凝集体を一次球状粒子に分散させるのに十分なエネルギーを供給する。次に、一次粒子の粒径分布を、MICROTRAC粒径測定器(ハネウェルインダストリアルオートメーション アンド コントロール(Honeywell Industrial Automation and Control)[米国ペンシルバニア州フォートワシントン(Fort Washington)所在])中などで光散乱により測定される。これは、デバイスに粒子を付着させるのに使用されるペーストもしくはスラリなどの液体媒体中における粒子分散のシミュレーションであるため、粉末の分散の有用な特性に関して優れた目安を提供する。このように、本明細書に参照される粒径は緩い凝集体を分散させた後の粒径を表す。

#### 【0044】

一態様において、本発明は電極触媒粉末バッチを調製する方法を提供する。液体前駆体がエアロゾルの形態に変換され、次に分散状態にある望ましい粒子が形成されるようにエアロゾル中の小滴から液体が除去される。

#### 【0045】

本発明による複合電極触媒粉末の製造方法は、本明細書において噴霧処理、噴霧変換あるいは噴霧熱分解と称され、一般に以下の工程を含む。すなわち、複合粒子の場合において担体相(例、カーボン)の前駆体および活性種の前駆体を含む液体前駆体を提供する工程と、前駆体を霧化して液体前駆体の小滴からなる浮遊体(suspension)を形成する工程と、液体前駆体小滴から液体を除去して粉末を生成させる工程である。担持されない電極触媒では担体相の前駆体は必要ではない。通常、液体前駆体の少なくとも1成分は粉末の望ましい成分へと化学的に変換される。本発明によれば、前駆体の乾燥および触媒的活性種への変換は1つの工程で都合よく併せて行われ、溶媒の除去と前駆体の活性種への変換とは本質的に同時に起こる。反応時間が短いことと合さって、このことにより、担体上の活性種の分布、活性種の酸化状態および活性種の結晶化度を制御することが可能となる。反応時間、温度、担体材料のタイプおよび前駆体のタイプを変えることにより、本発明の方法は触媒性能の向上につながる、触媒のモルフォロジーと活性種の構造を作り出すことができる。

#### 【0046】

より詳細には、本発明の方法の重要な一態様は、活性種相の前駆体が担体相を構成する一次粒子の表面と十分に接触した状態で、担持電極触媒粒子が形成されるということである。

#### 【0047】

本発明による方法の別の重要な態様は、活性種前駆体が一次担体粒子表面上で素早く反応するということである。活性種の生成反応は非常に短い時間で起こるので、大きな活性種クラスタの成長は抑えられ、また担体表面上での活性種クラスタの移動は少なくなる。活性種前駆体は活性種生成のために高い反応温度に、好ましくは約600秒以下、より好ましくは約300秒以下、さらにより好ましくは約100秒以下、またより一層好ましくは

10

20

30

40

50

約10秒以下の時間曝される。活性種前駆体を反応させる方法は以下に詳細に記載する。

【0048】

本発明による噴霧処理の別の独特な態様は、例えばカーボンの、二次担体相の同時形成である。二次担体相は、噴霧処理中の小滴の形成及び乾燥の結果として生成し、粒径、粒径分布および表面積などの一次担体粒子の特性はこの担体相の性質に影響する。

【0049】

いくつかの異なる属性に関連させて、本発明による電極触媒製造のための噴霧処理方法をグループ化することができる。これらの属性には以下のもの、すなわち、(主ガス流の方向に対して)水平システムまたは垂直システム、霧化器の種類(例えば、浸漬超音波装置、超音波ノズル、二流体ノズル、単一加圧流体)、流れの種類(例えば、混合のない層流、混合のない乱流、小滴と高温ガスの並流、小滴とガスの対向流あるいは混合流)、ガス加熱方式(例えば、高温システム壁面、高温ガス導入、高温ガスと高温壁面の組合せ、プラズマもしくは炎)、および粉末捕集システムの種類(例えば、サイクロン、バグハウス、静電もしくは降下(settling))などがある。

【0050】

本発明の一実施形態による噴霧処理は、霧化されて小滴を形成する前駆体溶液(例えば、Pt/C電極触媒粉末製造用のコロイド状カーボンとPt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)から出発する。小滴は、溶媒が蒸発し前駆体が反応して望ましい材料を生成する加熱ゾーンを通され、この望ましい材料はガスの流れからフィルタ上にもしくはサイクロンで捕集される。小滴が加熱ゾーン内にあるとき、前駆体は分解し生成物微粒子へと結晶化する。加熱ゾーンの温度および加熱ゾーンに粒子が留まる滞留時間の制御により、活性種相結晶子サイズを制御することができる。

【0051】

例えば、コロイド状カーボンと溶解した金属塩からなる水系前駆体液体から出発することにより、金属/カーボンおよび金属酸化物/カーボンの電極触媒粉末を調製することができる。カーボンはそのままで金属塩前駆体が分解するように、前駆体小滴の処理温度を制御することができる。Pt/カーボン電極触媒粒子の生成を示す概略が図1に示されている。

【0052】

プロセスの第1工程は溶媒(通常は水)の蒸発であり、小滴を加熱して、乾燥した固形分および金属塩の粒子が得られる。粒子に熱を伝えるいくつかの方法が可能であり、水平高温界面管状リアクター、噴霧乾燥機および垂直管状リアクターを用いることができる。プラズマ、火炎、レーザおよび他のリアクターをこれらの変形形態と見ることができる。粒子を高温にするか、あるいはある特定の温度に長時間置くかのいずれかで、金属前駆体は分解する。本発明の噴霧変換法を用いることにより、粒子に及ぼされる温度および時間を制御することができ、したがってまたカーボンに担持された金属粒子の結晶化度および分散を制御することもできる。

【0053】

エアロゾル発生速度と同様に、前駆体小滴の発生の仕方は最終の電極触媒粉末の特性に重要な影響を及ぼす。発生器により決まる特性には、粒子径および粒子(小滴)径分布(PSD)の広がりならびに特定の流体の霧化速度が含まれる。極端な場合には、ある発生器では、適度の粒子の添加によってさえあるいは高粘度のために、流体を霧化することができない。

【0054】

カーボンのような懸濁微粒子を含む供給の流れを霧化するためにいくつかの霧化方法が存在し、それぞれ利点と不利な点を有する。そのような方法には、超音波トランステューサ(普通は1~3MHzの振動数)、超音波ノズル(10~150KHz)、二流体ノズル;および圧力霧化器、ならびに当技術分野で知られている他の方法。

【0055】

二枚の基本的なディスク構成、すなわち平面および点の供給源(planar and 50

point source) を用いて、浸漬された超音波トランスデューサによって流体を霧状にする。一実施形態において、流体中に多数の圧電体を並べて配置することに基づいて、浸漬超音波トランスデューサのスケールアップを行なうことができる。より大きな容量のノズルを選択するか、あるいは並列にして用いられるユニットの数を増やすかのいずれかにより、ノズルシステムのスケールアップを実施することができる。通常、ノズルでつくられる粒子は超音波霧化器でつくられるものより大きい。粒径はまたガス流量にも依存する。一定の流体の流量では、空気流を増加させると粒径は小さくなり、空気流の減少は粒径を大きくする。液体あるいは空気流の流量を変えないで粒径を変えるのは困難である。しかし、二流体ノズルは超音波霧化器よりも時間あたりより大容積の液体を処理することができる。

10

#### 【0056】

超音波噴霧ノズルは單一あるいは二流体ノズルを凌ぐいくつかの利点を有する。超音波ノズルは高周波エネルギーを用いて流体を霧化する。主な利点はノズルを出て行く噴霧の速度が小さいこと、および関連するガスの流れがないことである。システムを様々な生産能力に拡大縮小できるように、様々なオリフィス寸法およびオリフィス径のノズルが市販されている。一般に高振動数ノズルは物理的により小さく、より小さな小滴をつくり、低振動数で作動するノズルより流れの容量が小さい。拡大縮小についてのこのシステムの欠点は、ノズルの径を大きくすると粒径が大きくなるということである。もし特定の粒径が必要であれば、そのときノズルあたりの最大の生産速度が設定される。望ましい生産がそのノズルの最大の生産速度を超えている場合、望ましい生産速度を達成するためには、別のノズルあるいは生産ユニット一式が必要となるであろう。

20

#### 【0057】

霧化表面の形状が噴霧パターンの形と広がりを定める。円錐形、マイクロスプレ形、フラット形を含むいくつかのタイプの霧化ノズル表面形状が市販されている。円錐形霧化表面は最大の霧化能力をもたらし、大きな噴霧エンベロープを与える。フラット霧化表面は円錐形とほとんど同じ量の流れをもたらすが、噴霧全体の径が限られている。マイクロスプレ霧化表面は、非常に流量が小さく、細い噴霧パターンが必要な用途向けである。これらのノズルは、小滴に伴うガスの流れが最少であることを必要とする構成にとって好ましい。

30

#### 【0058】

本発明による噴霧変換での製造にしばしば用いられる微粒子カーボン懸濁液は霧化についていくつかの問題を生じる。浸漬超音波霧化器は発生チャンバを通して懸濁液を再循環し、懸濁液は時間が経つと濃くなる。さらに、ある割合の液体は懸濁コロイドを含まないで霧化する。浸漬超音波トランスデューサを用いる場合に遭遇する別の問題は、時間が経つと起ころる粒子によるトランスデューサディスクのコーティングである。最後に、カーボン懸濁液からの発生速度は浸漬超音波トランスデューサでは非常に遅い。これは少なくとも部分的には、懸濁粒子により吸収または反射されるエネルギーに原因がある。

30

#### 【0059】

浸漬超音波トランスデューサは、微粒子カーボン含量が少ない前駆体組成物に好ましく、例えば最終の電極触媒中にカーボンが 40 wt % より少なく、より好ましくは 20 wt % より少なく、またより一層好ましくは 10 wt % より少ない。それらはまた、微粒子前駆体ではなく溶解した前駆体から形成されるいかなる材料生成物にも好ましい。

40

#### 【0060】

ノズルでつくられたエアロゾルをキャリアガスの流れに導入するためのいくつかの構成が、水平管状高温壁面炉で試験された。プロセスの収率は、入口の幾何構造、キャリアガスの流量、および前駆体の流量を変えることにより、理論生成速度の 40 % から 60 % へと改良された。損失の大部分はエアロゾルを炉に導入する際に発生する。対照的に、9 個のトランスデューサを有する浸漬超音波システムは 1 時間あたりたった約 1 ~ 0.4 グラムの生成速度しかなかった。前記生成速度は、通常 1 時間あたり 10 グラムである、溶解した前駆体から誘導される金属単体の同一の 9 個のトランスデューサシステムでの生成速度

50

と比較することができる。金属カーボン前駆体組成物での小さい生成速度は、浸漬超音波装置ではカーボン懸濁液の霧化がうまくいかないことによる。

#### 【0061】

二流体ノズルはエアロゾル噴霧をおこなう通常の手段であり、多くの工業的用途に、典型的には噴霧乾燥プロセスと共に、用いられている。低速の液体の流れが高速のガスの流れと出会うときに発生する大きな剪断力が霧化をおこなう。この相互作用の直接の結果は、エアロゾルの粒径特性がガスの流量に依存するということである。したがって、粒子の特性はキャリアガスの流量と無関係ではありえない。生成ゾーンから出て行くときの粒子の速度はかなり大きい可能性があり、このため衝突による望ましくない、粒子の損失が生じることがある。エアロゾルはまた特徴的なパターン、通常は円錐形でノズルを出て行き、このことのために、システムの壁面での望ましくない損失を防ぐようにリアクターの大きさがある最小値より大きいことが必要とされることがある。

10

#### 【0062】

次に、溶媒を除去し、反応前駆体成分を反応させるために、霧化した前駆体を加熱しなければならない。例えば、水平高温壁面管状リアクターは望ましい温度にガスの流れを加熱できる。エネルギーは、リアクター壁面での境界温度を一定に保つことによりシステムに伝えられ、ガスの最高温度は壁面温度である。高温壁面リアクター内の熱移動はガス全体を通して起こるはずである。水平高温リアクター内で自然に発生する浮力はこの移動を助ける。この混合はまたガスの流れの半径方向の均一性を向上させる助けとなる。ガスの受動的もしくは能動的混合はまた熱移動を増加させる助けとなる。

20

#### 【0063】

滞留時間をわずかに変更することにより、入ってくる流れの最大の温度および加熱速度を独立して制御することができる。多ゾーンの炉を用いて、入ってくる流れの加熱速度を制御することができる。

#### 【0064】

本発明による、水平高温壁面リアクターの好ましい使用は、粒径が約 5 μm より小さい生成物粒子（二次構造体）をつくることであり、この場合粒子の降下は重要な損失の原因ではない。不利な点は浸漬超音波霧化では微粒子カーボンをうまく霧化できないことである。この理由で、この手法はカーボン含量が少ないと対応して金属の担持量（loadings）が多い生成物で好ましく、この場合霧化は経済的な製造を可能にするのに十分である。

30

#### 【0065】

一実施形態において、カーボンの添加量が非常に少ない場合、浸漬超音波トランステューサと共に水平高温壁面リアクターを用いることができる。別の実施形態においては、二流体ノズル霧化器と共に水平高温壁面リアクターを用いることができる。この手法は 5 μm より粒径が小さい生成物に対して、また微粒子カーボンを霧化することができるので、高レベルのカーボンを含む供給の流れに対して好ましい。5 μm より小さい粒子に対するこの手法の主な不都合は、エアロゾルが希薄であること（ガスの体積あたりの生成物量が少ない）であり、この手法を費用のかかる粉末製造方法にしている。

#### 【0066】

超音波ノズル（ホーン）霧化技術と共に水平高温壁面リアクターを用いることができる。この手法は微粒子カーボンの霧化が可能である。主な不都合は、リアクターの壁面および他の表面での材料の損失に繋がる大きな小滴径であり、この手法を費用のかかる粉末製造方法にしている。

40

#### 【0067】

噴霧乾燥機で構成される噴霧変換システムは、本発明による電極触媒の大量生産の好ましい方法である。噴霧乾燥は、固体を含有する液体前駆体を霧化して小滴を形成し、その液体を蒸発させて乾燥エアロゾルを得て、熱分解を起こして最終的な所望の粉末を製造できるようにすることで、粉末を製造する方法である。噴霧乾燥装置内での滞留時間とは、容器容量を出口ガス条件を用いたプロセスガス流量で除算することで計算される乾燥容器中

50

でプロセスガスが過ごす平均時間である。噴霧乾燥装置内のピーク上昇温度は、処理 / 乾燥中のその直径にわたって平均した粒子の最高温度である。

#### 【0068】

本発明による電極触媒粉末の噴霧乾燥には、3種類の噴霧乾燥装置系が有用である。エアロゾルキャリアガスとして空気を用い、小滴前駆体として水系供給溶液を用いる電極触媒粉末の一般的な噴霧乾燥には、開放系が有用である。空気以外のエアロゾルキャリアガスおよび / または小滴前駆体としての非水系もしくは半非水系溶液を用いる電極触媒粉末の噴霧乾燥には、閉鎖系が有用である。不活性雰囲気を必要するか、または可燃性の可能性があるか、あるいはそれらの双方である電極触媒粉末の噴霧乾燥には、自己不活性化系などの半閉鎖系が有用である。

10

#### 【0069】

電極触媒粉末の製造には、2種類の基本的な噴霧乾燥型式が有用である。高温上昇（例：350°Cより高温）に対して感受性であるか、回転霧化法を必要とする電極触媒粉末には、同時型式が有用である。相対的に高い温度上昇（例：350°Cより高温）を必要とするか、乱流混合力を必要とする粉末の製造には、混合流型の噴霧乾燥装置が有用である。

#### 【0070】

同時噴霧乾燥装置では、ユニットの頂部から高温ガスを導入し、そこで二流体ノズルによって小滴が発生する。粒子が同時乾燥機中で曝露される温度は、高くとも出口の温度である。代表的には出口温度は、約200°Cに制限される。ただし一部の設計ではそれより高い温度が可能である。さらに、粒子は時間 - 温度曲線の開始時に最低温度を受け、終了時に最高温度を受けることから、前駆体の表面拡散および凝集の可能性が高く、従って高度に分散した前駆体の場合と比較して、前駆体の分解が困難である。

20

#### 【0071】

より好ましい噴霧変換系は、混合流噴霧乾燥装置配置に基づいたものである。混合流系はユニットの頂部で高温ガスを導入するものであり、上昇方向の吹き出し箇所の底部付近で前駆体小滴が発生する。それによって、粒子がユニット頂部方向に強制的に送られ、次に落下し、ガスとともに流れ落ちて戻ることから、同時構造と比較して粒子の滞留時間が長くなる。粒子が曝露される温度は、同時噴霧乾燥装置の場合より高い。ほとんどの噴霧乾燥装置が、使用される前駆体塩の一部を変換するのに必要な相対的に高い温度に到達できないことから、それは重要である。

30

#### 【0072】

これらの条件は、50重量%以下のPtまたはPt系合金 / 炭素などの相対的に白金もしくは白金合金の担持量が低い電極触媒合成に有利である。混合流噴霧乾燥装置の場合、到達する温度は、Pt系前駆体の分解に十分な高温とすることができます（例：250°C ~ 300°C）。その噴霧乾燥装置での最高温度は入口温度であり、出口温度は入口温度と比べて最大で2倍低い。従って、電極触媒粒子は比較的短時間に最高温度に達し、それによって、前駆体の移動や表面拡散がほとんど起こらないようにすることができる。最高温度に達した後には噴霧乾燥装置温度が急速に低下することから、この高温スパイクによって、金属または金属酸化物前駆体の急速な変換とそれに続く「擬似クエンチ」が可能となる。よって「スパイク」様温度プロファイルは、炭素などの電極触媒担体表面で高分散金属もしくは金属酸化物クラスターを発生させるのに有利である。これはさらに、各種担体上に担持された金属もしくは金属酸化物触媒の他の組み合わせにも好ましい。

40

#### 【0073】

電極触媒粉末の製造に有用な滞留時間の範囲は、噴霧乾燥装置設計の種類、使用される雰囲気、ノズル形状、原料液体、入口温度および残留含水量に依存する。通常、電極触媒粉末製造での滞留時間は、5秒 ~ 5分の範囲を有し得る。一実施形態によれば滞留時間は、空気との混合流型設計、二流体ノズル（空気：原料液体質量比が5 : 1より大きい）残留水分含有量2%未満の入口温度530°Cの水系供給溶液を用いると、約15 ~ 45秒である。

50

## 【0074】

電極触媒粉末製造における入口温度の範囲は、噴霧乾燥装置設計の種類、使用する雰囲気、ノズル形状、原料液体ならびに乾燥および／または分解機能を行うのに必要なエネルギーによって決まる。有用な入口温度は、触媒材料の表面拡散によるその性能低下がほとんど進行することなく、乾燥および／または分解機能が行われるだけの高温であるべきである。

## 【0075】

概して、噴霧乾燥装置の出口温度は、噴霧乾燥粉末の残留水分含有量を決定するものである。電極触媒粉末の製造の場合、有用な出口温度の範囲は、噴霧乾燥装置設計の種類、使用される雰囲気、ノズル形状、原料液体、入口温度および残留水分含有量によって決まる。例えは、有用な出口温度の範囲は、約200°C～約350°Cである。

## 【0076】

2種類のノズル形状が電極触媒粉末製造に有用である。粒径約120μm未満の小滴の並流形成(c o - c u r r e n t p r o d u c t i o n)には、回転霧化装置が有用である。粒径約120μm未満の小滴の同時もしくは混合流形成には、二流体ノズルなどの複数流体ノズルが有用である。

## 【0077】

噴霧乾燥装置を用いる電極触媒粉末製造に望ましい他の装置には、ガス加熱器および回収システムなどがある。ガス加熱は、直接加熱または間接加熱という2種類の一般的構成によって行うことができる。加熱は、燃料の燃焼、電気的加熱、液相加熱または蒸気加熱によって行うことができる。350°Cより高い入口温度で処理される電極触媒製造に最も有用な種類の加熱は、直接燃料燃焼法である。ほとんどの回収法が、噴霧乾燥装置で製造される電極触媒粉末を回収するのに有用である。これらの方には、サイクロン、バッグ／カートリッジフィルター、静電気集塵装置および各種の湿式回収法を用いるものなどがあるが、これらに限定されるものではない。

## 【0078】

しかし、ほとんどの市販の噴霧乾燥機では、最高の入口温度が通常約316°C(600°F)までに制限されているので、白金の還元に必要な高温を得ることができない。したがって、電極触媒の製造にこのような噴霧変換システムを用いることは、本発明の前には提案されていなかった。

## 【0079】

本発明による、有用な並流噴霧乾燥機が図3に示されている。噴霧乾燥機200は、乾燥チャンバ204に液体前駆体を送るための前駆体供給ライン202および供給液体を霧化するための霧化ガスライン203を含む。液体前駆体は、図2に示される二流体ノズルなどの噴霧ノズル206を介して小滴に分散する。乾燥空気が高温ガス入口208を介してチャンバ204の最上部に導入される。小滴は乾燥されサイクロン212に捕集される。

## 【0080】

噴霧乾燥機の基本構成要素についての前記の説明において、噴霧乾燥中に前駆体混合物は実際に化学的変換を受けるということに注意すべきである。例えは、過マンガン酸カリウムなどのマンガン前駆体は酸化マンガンに変換される。酸化マンガンの最終的な相と酸化状態は得られた粉末の電極触媒活性にとって決定的に重要である。反応温度および前駆体組成の僅かな変更により、電極触媒活性が異なる粉末が得られるということがありうる。

## 【0081】

高品質の電極触媒を得るために、比較的低い変換温度を用いることができるということが、本発明によって、有利に見出された。一実施形態において、反応温度は好ましくは約700°C以下、より好ましくは約500°C以下、さらに好ましくは約400°C以下、さらにより好ましくは300°C以下、またより一層好ましくは250°C以下である。さらに、反応温度は少なくとも約100°Cであることが好ましく、好ましくは少なくとも約150°Cである。400°Cを超えて反応温度を上げると、粉末上に残存してい

10

20

30

40

50

て酸化物活性サイトを毒する可能性がある過剰の界面活性剤を除去することができる。しかし、これは、前駆体溶液中の界面活性剤の量が、たとえあっても少なければ、通常必要ではない。

#### 【 0 0 8 2 】

本発明の別の実施形態によれば、ハイブリッド垂直高温壁面／高温ガス管状リアクターを用いることができる。浸漬超音波トランスデューサディスクで生成した粉体の場合、この方式で生成したミクロンサイズの粒子の沈降速度が小さいために、粒子の降下は問題にならない。しかし、カーボンコロイドカーボン溶液のように、全ての液体前駆体が超音波トランスデューサディスクを用いてうまく霧化されるわけではない。したがって、超音波噴霧ノズル、あるいは二流体ノズルなどの異なる霧化技術が好ましく、これらは約 5  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$  より大きい粒径のより大きい小滴を生成する傾向がある。これは降下損失を避けるために前記の垂直システムが必要である。

#### 【 0 0 8 3 】

ハイブリッド垂直システムは、図 3 に示されており、高温壁面システムと、全生産量を増加させるより大きな小滴をつくるためのより大きなノズルと共に高温空気導入を用いる大容量乾燥システムとの両方の利点を利用する。好ましいシステムはまた半径方向の寸法が標準的な水平システムよりも大きい。適当な出力（通常、熱力学的な要請の 3 倍）のより長い炉が適切な時間 - 温度履歴を確実にするために必要とされる。このシステムは、多くの分子性前駆体を分解するために、優先的に、十分な高温（700 °Cまで）で使用される。高温耐性ステンレススチールが好ましい反応管である。水冷式の高温ガスケットが好ましい。高温乾燥 / 反応が起こったら、クラスタの成長を最少にするために粉末の捕集が行われる前に、素早く冷却もしくは急冷することが好ましい。別の好ましい態様は、乾燥 / 反応手段として、高温壁面とは独立に、高温ガス（700 °Cまで）を使えることである。この高温ガスは、還元性から酸化性まで、望ましいあらゆるタイプの雰囲気を提供できる。

#### 【 0 0 8 4 】

図 3 を参照すると、並流噴霧乾燥機と同様に、ノズル 402 がシステムの最上部に前駆体を送り込む。キャリアガスは、約 700 °C から 1000 °Cまでの制御された温度に予め加熱され、次にシステムの最上部に、ノズル 402 のすぐ下の円柱形分散体 404 を介して導入される。次に高温キャリアガスおよび小滴は、壁面温度を制御できる垂直な高温壁面リアクター管 406 を通って流下する。それが乾燥され変換された後、次に粉末は冷却されサイクロンもしくはバグフィルタ 408 に捕集される。この構成では、水平システムと比較した場合に損失が減っていることと共に、より大きな小滴（より大きな沈降速度を有する）の生成を許容することにより、生成速度が他の全ての噴霧変換システムに比べて増加している。このシステムは他の技術を用いると水平システムより 1 衍大きい生成速度をもたらす。垂直システムの別の利点は、エアロゾルの時間 - 温度履歴を実際上どのような有用なプロフィールにも合わせられることである。

#### 【 0 0 8 5 】

このハイブリッドシステムは 3 つのモードで運転可能である。第 1 は高温壁面管状リアクターとしてである。第 2 は噴霧乾燥機に似る並流流れ高温ガス乾燥である。第 3 のモードは高温壁面と高温ガスを用いる。望ましい粒子温度を維持するために、炉の前もしくは後で、高温または低温ガスの流れを導入することができる。

#### 【 0 0 8 6 】

ハイブリッドシステムでの 3 タイプのノズルを用いての運転を比較した：大容量 25 kHz ノズル（最大 12 . 5 L ph）、円錐形噴霧パターン；中容量 48 kHz ノズル（最大 4 . 5 L ph）、フラット円柱状噴霧パターン；および低容量 120 kHz ノズル（最大 1 . 3 L ph）、円錐形噴霧パターン。

#### 【 0 0 8 7 】

先端が円錐形のノズルの噴霧パターンは管状システムでは広がりすぎ、また低振動数超音波ノズルは、十分な時間内に乾燥させるには大きすぎる小滴を生成する。中および大容量

のノズルは(より低い振動数)液体の処理量を減らしても完全に蒸発させるためには大きすぎる小滴を生成した。小さな120kHzノズルを用いて、最高のガスおよび壁面温度で、0.8Lphより少ない液体流量で、完全な液体の蒸発を達成することができた。したがって、好ましい一実施形態においては、フラットな高振動数超音波ノズルが用いられる。このタイプのノズルはかなり狭い単峰形(monomodal)粒径分布および比較的小さな小滴をつくり、これは蒸発し変換して電気触媒となる。同様の粒径の他のシステムとは対照的に、ハイブリッドリアクター炉は、ノズルとその後の小滴の粒径とに応じて、水に懸濁した5重量%のカーボンを最高で700g/hr乾燥および変換することができる。

## 【0088】

10

選択したリアクターシステムに関わり無く、本発明による電極触媒粒子の製造における第1工程は、粒子の液体前駆体を形成することである。担持された電極触媒粉末の場合、液体前駆体は、活性種と担体相の両方の前駆体を含む。前駆体を適切に選択することにより、よく制御された化学的特性と物理的特性を有する粒子を生成することが可能になる。

## 【0089】

本発明による金属カーボン複合電極触媒粒子を生成するために、前駆体溶液は、少なくとも1つの金属前駆体を含む。金属前駆体は、液相または固相の物質とすることが可能である。金属前駆体は、塩など、液体供給物の液体溶媒に溶解した含金属化合物であることが好ましい。例えば、前駆体溶液は、金属の硝酸塩、塩化物、硫酸塩、水酸化物、またはカルボキシレートを含むことができる。しかし、塩化物の塩は、時間の経過に伴い、有害な触媒特性をもたらす可能性がある。金属前駆体は、加熱されて、金属状態に変換され、本発明の電極触媒粒子を形成するとき、1つまたは複数の化学反応を受ける。塩化水素酸を追加することなどによって、前駆体溶液を酸性にして、溶解度を上げることが望ましい可能性がある。

20

## 【0090】

本発明の一実施形態による好ましい触媒活性化金属は、白金(Pt)である。本発明による白金属の好ましい前駆体には、クロロ白金酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O)、テトラアミン白金(II)硝酸塩(Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、およびヒドロキソ白金酸(H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub>)が含まれる。他の白金前駆体には、Pt硝酸塩、Ptアミン硝酸塩、Na<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>などが含まれる。クロロ白金酸は、水に可溶であり、溶液は、低粘性を維持するのが有利である。H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub>は、比較的低温で白金属に変換するので、有利である。

30

## 【0091】

本発明の他の実施形態によれば、パラジウムは、触媒活性金属として好ましい。パラジウム前駆体は、パラジウム(II)塩化物(PdCl<sub>2</sub>)、パラジウム(II)硝酸塩(Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>、またはNa<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>など、無機質のPd塩を含む。Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>またはPd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>などの複雑なPd塩、Pdカルボキシレートなども、有用である。

## 【0092】

40

銀(Ag)も、触媒活性金属として有用である。銀には、Ag硝酸塩アンミン錯体(Ag-nitrate ammine complex)、Ag-カルボキシレート、およびAg-オキサレートを含む、無機塩が使用される。炭酸銀(Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)、および酢酸銀(AgOOCCH<sub>3</sub>)が、特に好ましい。

## 【0093】

他の有用な触媒活性金属には、オスミウム(Os)と銅(Cu)がある。オスミウムには、OsCl<sub>3</sub>などの無機塩を使用することができる。銅には、酢酸銅(II)(Cu(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、塩化銅(II)(CuCl<sub>2</sub>)、硝酸銅(II)(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、過塩素酸銅(II)(Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)、および銅カルボキシレートを使用することができます。

## 【0094】

50

担持された金属酸化物および担持されていない金属酸化物を含めて、金属酸化物を含んでいる電極触媒粉末を生成するには、金属酸化物の前駆体が、前駆体溶液に含まれていなければならぬ。Au、Ag、Pt、Pd、Ni、Co、Rh、Ru、Fe、Mn、Cr、Mo、Re、W、Ta、Nb、V、Hf、Zr、Ti、またはAlの酸化物を含めて、金属酸化物には、硝酸塩、塩化物、水酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩、リン酸塩、カルボキシレート、オキシレート、および炭酸塩を含む無機塩を、前駆体として使用することができる。金属の酸化物は、最終粉末の金属酸化物に対する前駆体としても使用することができる。

#### 【0095】

特に好ましい金属酸化物には、クロム酸化物として $K_2Cr_2O_7$ 、Crカルボキシレート、およびシュウ酸クロム；マンガン酸化物として $KMnO_4$ 、Mn硝酸塩、Mnアセテート、Mnカルボキシレート、Mnアルコシキド、および $MnO_2$ ；タングステン酸化物として $Na_2WO_4$ と $W_2O_3$ ；モリブデン酸化物としてとして $K_2MoO_4$ と $MoO_2$ ；コバルト酸化物としてCoアミン錯体、Coカルボキシレート、および酸化コバルト；ニッケル酸化物としてNiアミン錯体、Niカルボキシレート、および酸化ニッケル；および、銅酸化物として、Cuアミン錯体、Cuカルボキシレート、および酸化銅が含まれる。

#### 【0096】

本発明の好ましい実施形態によれば、金属または金属酸化物の前駆体は、陽イオン前駆体である。陽イオン前駆体は、金属（例えば白金）が、前駆体塩の陽イオン化学種の一部である、前駆体である。例えば、白金属の好ましい陽イオン前駆体は、テトラアミン白金(II)硝酸塩(tetraamine platinum(II) nitrate)である。

#### 【0097】

カーボン担体相を有する複合体粉末を生成するために、前駆体溶液は、少なくとも1つのカーボン前駆体も含む。カーボン前駆体は、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメシン酸、およびトリメリト酸などのカルボン酸、安息香酸、ポリカルボン酸、またはナフトエ酸などの多核カルボン酸、あるいは多核ポリカルボン酸などの有機前駆体とすることができます。有機前駆体は、次式のような機構によって、反応することができる。



#### 【0098】

液体有機カーボン前駆体を使用することにより、通常、アモルファスカーボンが得られる。これは、ほとんどの電極触媒の応用には望ましくない。カーボン担体前駆体は、懸濁カーボン粒子の分散であることが好ましい。カーボン粒子は、懸濁を安定にする界面活性剤などの添加剤で、水に懸濁することができる。前駆体として使用されるカーボン粒子は、二次担体相を構成する一次粒子である。

#### 【0099】

一次カーボン前駆体粒子は、少なくとも約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも約 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらにより好ましくは少なくとも約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 、および最も好ましくは少なくとも約 $1400\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有することが好ましい。微粒子カーボン前駆体の表面積は、複合電極触媒粉末の表面積に大きく影響し、したがって、複合体粉末の電極触媒活性に大きく影響する。

#### 【0100】

微粒子カーボンは、液体前駆体から生成された小滴に分散および懸濁するように十分小さい。一実施形態によれば、微粒子カーボンは、約10から約100ナノメートル、より好ましくは約20から約60ナノメートルの平均粒径を有することが好ましい。しかし、最高で約25マイクロメートルの粒径を有するカーボン微粒子も、使用することができる。カーボンは、結晶（グラファイト）、アモルファス、または異なるカーボンのタイプの組合せとすることができます。また、粒子は、アモルファスの表面を有するグラファイトの核、またはグラファイトの表面を有するアモルファスの核を有することもできる。

10

20

30

40

50

## 【0101】

二次担体構造を形成する一次粒子の表面の特性は、変更することができる。最終粒子を形成する処理前の表面は、前駆体液体内に前駆体粒子を分散させることができる。二次構造を形成する処理後、表面が、制御された表面化学作用を有することが好ましい。酸化されたカーボンの表面は、表面をより親水性にする水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、および他の官能基を提示することができる。還元されたカーボン表面は、疎水性を促進する水素で終わる。表面化学作用を選択する能力により、表面の疎水性を調整することが可能になり、これにより、付着した粒子の床内の疎水性に傾斜を形成することが可能になる。また、より高い表面積に対応する、酸化されたカーボン表面は、マイクロエッティングされる傾向があるが、一方、還元されたカーボン表面は、より低い表面積を有する。酸化カーボン表面は、表面の化学作用をさらに調整するために、酸素を含んでいる様々な基を表面に結合することを可能にする様々な薬剤との反応によって、誘導体とすることができます。これにより、無機、有機、金属有機、または有機金属の化合物を表面に追加することが可能になる。

10

## 【0102】

分散カーボンの簡便な供給源の中で、分散カーボンブラックなど、水性媒体の微細なカーボン粒子の懸濁液である、カーボンをベースとする滑剤が市販されている。高い化学純度と良好な電気導電性を有するアセチレンカーボンブラックが特に好ましい。市販されているそのようなカーボン懸濁液の例は、GRAFO1322(フックスルブリカント社(Fuchs Lubricant, Co.)[米国イリノイ州ハーベー(Harvey)所在])である。これは、約30ナノメートルの平均粒径と、約 $254\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積とを有する、VULCAN(登録商標)XC-72カーボンブラック(カボット社(Cabot Corp.))[米国ジョージア州アルファレータ(Alpharetta)所在])の懸濁液である。また、BLACKPEARLS(登録商標)2000(カボット社(Cabot Corp.))[米国ジョージア州アルファレータ(Alpharetta)所在])とKETJENBLACK(登録商標)(アクゾノベル社(Akzo Nobel, Ltd.))[オランダアーメルスフォールト(Amersfoort)所在])も好ましい。このそれぞれは、約1300から1500 $\text{m}^2/\text{g}$ の特定の表面積を有するカーボンを含む。カーボン材料の他の好ましいクラスは、ある程度の触媒活性を有する活性炭である。例には、約20マイクロメートルの平均粒径と約 $820\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積とを有する、NORIT NK(カボット社(Cabot Corp.))[米国ジョージア州アルファレータ(Alpharetta)所在])と、PWX(カルゴンカーボン社(Calgon Carbon Corp.))[米国ペンシルバニア州ピッツバーグ(Pittsburgh)所在])がある。

20

30

## 【0103】

安定な前駆体懸濁液(カーボン分散および金属塩)は、均質な供給原料を保証するために必要である。不安定な前駆体は、処理中に、供給リザーバに沈殿し、組成を変化させる小滴となり、最終的には、触媒粉末の特性に影響を与える。この場合、動作の好ましいモードは、金属、金属酸化物、または他の触媒活性物質の分子前駆体を有するカーボン粒子の懸濁液が、粒子が沈殿しないように攪拌されたものである。

40

## 【0104】

例えば、ブレードグラインダまたは他のタイプの高速ブレードミルを使用することによって、カーボン粉末のより大きな凝集体を機械的に解離することが好ましい。したがって、カーボン粉末を水に分散させることは、1)すでに懸濁液に提供されていない場合、限定量の乾燥粉末を湿潤剤および柔軟界面活性剤と混合することによって、カーボンブラックパウダを湿潤する; 2)当初の濃い懸濁液を、残りの水と水に希釈された塩基性界面活性剤で希釈する; 3)超音波バスにおいて、液体懸濁液のソニフィケーションによって、二次凝集体を破壊する。

## 【0105】

過マンガン酸カリウム(potassium permanganate)など、金属ま

50

たは金属酸化物の活性種の前駆体は、二次凝集体を破壊する前に、別々に水に溶解し、適当量をカーボン懸濁液に追加することが好ましい。この方式で金属塩を追加することは、より大きな凝集体を破壊することを容易にすることが有利であり、混合により、粘性のより小さいスラリが得られる。ソニフィケーション後、スラリは、明瞭な沈降または成分の分離を起こさずに、数ヶ月間安定である。

### 【0106】

所望により、前駆体の温度を制御することも可能である。例えば、霧化の前に前駆体組成物を加熱することにより、溶媒の蒸発のためにシステムから必要とされる熱の量を低減し、かつ／または前駆体における化合物間の反応を開始する。これに代わって、前駆体組成物が室温で不安定である場合には前駆体溶液を冷却してもよい。

10

### 【0107】

上述したリアクターシステムは、物質成分の前駆体が、1工程で乾燥および反応される噴霧処理には、通常使用されない。ナノメートル粒径の粒子は、担体表面上の分散の制御を維持しながら、他の粒子が存在する場合に生成するのが困難である。噴霧乾燥機または類似のデバイスにおいて前駆体を変換することは、本発明によれば可能であるが、その理由は、好ましくは約400°C以下、より好ましくは約300°C以下、さらにより好ましくは約250°C以下の温度で分解する前駆体および添加剤を使用するためである。

### 【0108】

金属を形成する本発明によるそのような低反応温度で有用である低熱分解温度前駆体には、Ni、Ag、Pd、Pt、Rh、Sn、Cu、Au、Co、Ir、Ru、およびOsなどの金属の、カルボキシレート、水酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、金属有機錯体、アミン付加体、イソニトリル化合物、シップ塩基錯体、ベータジケトネート、アルキル、ホスフィン錯体、亜リン酸エステル錯体、およびカルボニル錯体が含まれる。

20

### 【0109】

金属酸化物に対して、有用な低温前駆体には、Sc、Y、La、ランタニド、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、およびSnの、オキソ錯体、アルコキシド、アミド、カルボキシレート、水酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、金属有機錯体、アミン付加体、イソニトリル化合物、シップ塩基錯体、ベータジケトネート、アルキル、ホスフィン錯体、亜リン酸エステル錯体、およびカルボニル錯体がある。

30

### 【0110】

金属が、活性種相であるとき、低温での金属への還元を保証する添加剤を使用することができるのが有利である。この添加剤は、一般に、可溶性の還元剤であり、噴霧前または噴霧中に、溶解した錯体を還元することが可能である。還元剤は、室温では実質的には前駆体を還元せず、約100°C～400°Cの高温で還元を行うのが好ましい。また、これらの還元剤は、水に安定であるべきであり、また、還元から形成されるあらゆる揮発性の化学種は、システムから除去することができるべきである。例には、ボラン、ボラン付加体（例えば、トリメチルアミンボラン、BH<sub>3</sub>NMe<sub>3</sub>）、SiH<sub>(4-x)R\_x</sub>（R=有機基、アリール、アルキル、または官能基付きアルキル、あるいはアリール基、ポリエーテル、アルキルカルボキシレート）などのシラン誘導体、NaBH<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub>、MBH<sub>(3-x)R\_x</sub>（R=有機基、アリール、アルキル、または官能基付きアルキル、あるいはアルキル基、ポリエーテル、アルキルカルボキシレート）などのボロ水素化物が含まれる。他の還元剤には、アラン（alanes）または水素化スズがある。

40

### 【0111】

特に好ましい実施形態によれば、白金属の還元剤は、第1アルコール（メタノールおよびエタノールなど）、第2アルコール（イソプロパノールなど）、第3アルコール（ブタノールなど）、ギ酸、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、およびヒドラジン塩からなるグループから選択される。例えば、ギ酸が存在するH<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub>の酸性溶液は、室温で安定であるが、約100°Cなどの低反応温度では、Pt金属に還元される。

### 【0112】

50

活性種相としての金属酸化物には、低温で金属酸化物に酸化されることを保証する添加剤も使用することができ、これは、一般に、可溶性の酸化剤であり、噴霧前または噴霧中に溶解した錯体を酸化することが可能である。酸化剤は、室温で前駆体を金属酸化物に酸化するのではなく、約100°C ~ 400°Cの高温で、還元を行うことが好ましい。これらの化学種も、水に安定であり、かつ、システムから除去することができる揮発性化学種を形成するはずである。例には、トリメチルアミン窒素酸化物(Me<sub>3</sub>NO)などのアミン酸化物、硝酸、硫酸、および王水などの酸化鉱酸、カルボン酸、ホスフィン酸化物、過酸化水素、オゾン、または硫黄流化物などの酸化有機酸がある。

#### 【0113】

前駆体溶液は、界面活性剤、湿潤剤、pH調整剤など、他の添加剤を含むことができる。しかし、前駆体の分散をうまく維持しながら、そのような添加剤の使用を最小限に抑えることが好ましい。過剰の界面活性剤、特に高分子量の界面活性剤は、電極触媒粒子の表面上に残り、完全に除去されない場合、触媒活性を低下させことがある。

#### 【0114】

噴霧処理または噴霧熱分解は、有益な処理方法であるが、その理由は、粒子が、短時間で高温まで加熱されるからである。比較的高温であることにより、分子前駆体を最終的な好ましい相に変換することが達成されるが、短時間なので、ナノメートル粒径の活性相の凝集を生じることがある表面の拡散がほとんどないことが保証される。したがって、担体相は、うまく分散したナノメートル粒径の活性相の粒子で形成される。

#### 【0115】

多くの応用では、電極触媒粉末と他の粉末は、しばしば、燃料電池または電池など、デバイスの一部である他の物質と組み合わされて、層内に形成される。これらの物質を付着する方法は、付着層の特性に大きな影響を及ぼす。次に、付着層の特性も、デバイスの性能に大きな影響を及ぼす。重要である層の特性には、平均の厚さ、空隙率、組成の一様性、他の相との界面の性質、層内における組成の傾斜に対する制御と、疎水性、親水性、湿潤性、および到達可能な表面積がある。

#### 【0116】

本発明の電極触媒粉末は、ダスチング、電子写真堆積、または静電堆積など、乾燥粉末の直接付着を含むいくつかの異なる付着方法によって、デバイスの表面上または基板上に付着することができる。他の付着方法には、インクジェット印刷などの液体ビヒクル、シリソジ計量分配、トナー付着、スラリ付着、ペーストベースの方法、および電気泳動がある。これらの全ての付着方法において、本発明による粉末は、他の方法によって生成された粉末に対し、いくつかの利点を有する。例えば、小さく、球状の、粒径の分布が狭い粒子は、代替方法によって生成された粉末と比較して、より容易に液体ビヒクルに分散し、より長い期間分散したままであり、より滑らかでより微細な特徴を印刷することを可能にする。

#### 【0117】

本発明による電極触媒粉末は、高い触媒活性を提示し、また、異なる特性を有する電極触媒粉末では有用でない方法によって、層内に形成することを可能にするモルフォロジーと微細構造を有する。高い触媒活性により、これらの物質のより薄い層が付着することができるようになるが、その理由は、還元された電極触媒の質量が、同じレベルの性能を達成するために必要なためである。しかし、層を印刷するプロセスでは、例えば、個々の粒子の空隙への到達など、粉末の性能の利点が、層において維持されることが重要である。

#### 【0118】

本発明の粉末を付着させる1つの方式は、厚膜ペーストを使用することにより、粉末を基板に塗布することである。厚膜プロセスでは、機能微粒子相（例えば、カーボン複合体粉末）を含む粘性ペーストは、基板上にスクリーン印刷される。より具体的には、ステンレス鋼、ポリエステル、ナイロン、または同様の不活性物質から製造された多孔質スクリーンは、延伸され、堅いフレームに取り付けられる。所定のパターンが、印刷するパターンに対応して、スクリーン上に形成される。例えば、UV感受性エマルジョンをスクリーン

10

20

30

40

50

に加え、設計パターンのポジ画像またはネガ画像を介して露光することができる。次いで、スクリーンを現像して、パターン領域のエマルジョンの部分を除去する。

#### 【0119】

厚膜ペーストの様々な成分は、機能相がペースト中にうまく分散される、ほぼ均一な配合物を生成するように、望ましい比率で混合される。通常、厚膜ペーストは、本発明のカーボン複合体粉末を含めて、機能相を、約60～85重量パーセントなど、約5～約95重量パーセント含む。

#### 【0120】

厚膜ペーストの例は、米国特許第4,172,733号、第3,803,708号、第4,140,817号、および第3,816,097号に記載されており、これらの全ては  
10 参照により、完全に本明細書に援用される。

#### 【0121】

厚膜ペーストのいくつかの応用は、上述したように、標準的な厚膜技術を使用して達成することができるよりも、高い許容差を必要とする。その結果、いくつかの厚膜ペーストは、幅とピッチ（線の間の距離）が低減されている線および軌跡の構成を可能にする、光撮像機能（photo-imaging capability）を有する。このタイプのプロセスでは、光活性厚膜ペーストが、ほぼ上述したように、基板に塗布される。ペーストは、例えば、ポリビニルアルコールなど、架橋していない液体ビヒクルとすることができます。次いで、ペーストは乾燥され、パターン化したフォトマスクを介して、紫外線に露光されて、ペーストの露光部分を重合する。次いで、ペーストは、現像されて、ペーストの必要でない部分が除去される。この技術により、より高密度の線と特徴を形成することが可能になる。以上の技術を本発明の複合体粉末と組み合わせることにより、従来の粉末を使用する従来の技術と比較して、より高い解像度と許容差を有するデバイスを製造することが可能になる。  
20

#### 【0122】

本発明の一実施形態によれば、直接描画式デバイス（印刷方法など）を使用して、本発明の電極触媒粉末を含んでいる層を印刷することが有利である。印刷方法を使用して、電池または燃料電池などのエネルギーデバイスを構築することには、いくつかの利点がある。印刷方法により、圧延およびプレッシングなど現在の製造方法によって生成することができるものより、薄く、かつ、小さい特徴的な粒径を有する層を構成することが可能になる。層がより薄いことにより、質量と体積が小さくなり、したがって、電池の体積密度および重量密度が大きくなる。薄いデバイスは、一般的でないビヒクルに組み込むことができるか、または、電子デバイスに直接一体化して、コンパクトな自蔵動作システムとすることができる。  
30

#### 【0123】

また、より薄い層は、拡散距離が狭くなっているため、イオン、電子、およびガスなどの化学種をより迅速に輸送することを容易にすることもできる。これにより、例えば、そうでない場合には、化学種の拡散が律速因子である、電池または燃料電池の性能を向上させることができる。これは、空気電極におけるO<sub>2</sub>または水酸化物イオンの輸送が、律速することがあり得る、金属-空気電池の場合である。より短い拡散距離とより低い拡散障壁により、このタイプのデバイスのドレイン率はより高くなる。放電率も向上させることができる。  
40

#### 【0124】

また、印刷方法は、化学輸送と電気化学反応を容易にする、組成の調整された傾斜と層表面のモルフォロジーとを生じる界面と層組成の構築に対するよりよい制御を容易にすることができます。

#### 【0125】

ある種の印刷方法は、複数の層を、性能とエネルギー密度の両方について利点を提供する複数の機能を有する単一層に組み合わせることが可能であるように、組み合わせた機能を有する特徴を構築することを容易にする。  
50

## 【0126】

したがって、電極触媒粒子と、ポリマー修飾粒子などの他の粒子とは、本発明によれば、直接描画ツールを使用して付着させることができることが有利である。直接描画ツールを使用して付着させるために、粒子は、液体ビヒクルにおいて搬送されなければならない。粒子は、拡大された時間、液体ビヒクルによく分散しているべきであり、したがって、懸濁液が内部に配置されるカートリッジまたはリザーバは、長い貯蔵安定性を有することになる。いくつかの場合では、ほぼ完全に、高密度の粒子を適切に分散および懸濁させることができる。しかし、粒子化合物の密度に応じて、粒子が分散している液体と比較して高い密度を有し、かつ、約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ を超える粒径を有する粒子は、直接描画ツール、特にインクジェットデバイスを使用して付着させるのに十分な低い粘性を有する液体に懸濁させることができない。したがって、ほとんどの場合、粒子の見掛け密度は、理論上の密度より十分に小さくなければならない。

## 【0127】

より具体的には、比較的大きな物理的粒径を維持しながら、懸濁液において、粒子のほぼ不偏の浮力を維持することが望ましい。浮力は、インクの安定性のために必要であり、一方、粒径がより大きいことにより、有用な範囲内における、粘性などのインクの特性が維持される。すなわち、沈降速度は遅いが、粒子の粒径は十分に大きい粒子を提供することが望ましい。粒子の沈降速度は、粒子の見掛け密度( $\rho_s$ )から液体の密度( $\rho_l$ )を引いたものに比例する。微細粒子は、通常約 $1\text{ g/cm}^3$ (すなわち、水の密度)である、液体の密度にほぼ等しい見掛け密度を有することが理想的である。酸化物などの化合物は、約3から約 $7\text{ g/cm}^3$ の範囲の理論密度( $\rho_p$ )を有するので、そのような粒子の見掛け密度は、理論密度の小さな割合であることが好ましい。一実施形態によれば、粒子は、粒子の理論密度の約50パーセントより大きくはない、より好ましくは理論密度の約20パーセントより大きくはない見掛け密度を有する。そのような粒子は、沈殿技術によって測定されたとき、小さな見掛け密度を有するが、光学技術によって測定されたときは、より大きな粒径を有する。

## 【0128】

電極触媒粉末、特にカーボンをベースとする電極触媒粉末の場合、高い空隙率、したがって、比較的低い粘性率を有するように設計される。これは、これらの粉末を、粘性が低く、粉末を担持性の高いインクに、懸濁させる助けとなる。

## 【0129】

いくつかの電極触媒形成は、比較的高密度の物質からなる可能性がある。本発明による微細粒子の低減された見掛け密度を獲得する1つの好ましい方法は、中空または多孔質のミクロ構造(またはその組合わせ)を有する粒子を生成することである。中空電極触媒粒子は、カーボン、金属または金属酸化物をベースとする物質を含む可能性があり、これらの物質の表面積は、比較的低い見掛け密度を維持することが望ましいために、高くなっている。すなわち、1つの好ましい粒子のモルフォロジーは、内半径と外半径を有する高密度の殻からなる粒子である。殻は、高密度を有し、かつ、ほぼ不浸透性であることが好ましい。空気が、そのような中空粒子の内側を満たすと想定すると、不偏浮力に対する条件を表す式は、次のようになる。

【数1】

$$r_2 = \left[ \sqrt[3]{\frac{\rho_p}{\rho_p - 1}} \right] r_1$$

上式で、 $r_2$  = 外半径

$r_1$  = 内径

10

20

30

40

50

<sub>L</sub> = 1 (水)

<sub>P</sub> = 粒子の理論密度

である。

### 【0130】

例えば、中空粒子が、 $2 \mu\text{m}$  の外半径 ( $4 \mu\text{m}$  の直径) と  $5 \text{ g/cm}^3$  の密度を有する場合、最適の壁の厚さの平均は、粒子が、 $1 \text{ g/cm}^3$  の密度を有する液体に不偏に浮遊するように、約  $0.15 \mu\text{m}$  である。1つの好ましい実施形態によれば、中空粒子は、粒子の直径の約 10 パーセントを超えない、より好ましくは粒子の直径の約 5 パーセントを超えない、平均の壁の厚さを有する。

### 【0131】

望ましい範囲内で、見掛け密度を維持しながら、他の粒子モルフォロジーを使用することができますことを理解されたい。例えば、電極触媒粒子は、理論密度より小さい見掛け密度を有する粒子が得られるように、十分な量の空隙率を有することができる。開(表面)空隙率も、液状媒体の表面張力により、液体が、表面の細孔に浸透することが可能でない場合、見掛け密度を小さくすることができる。

### 【0132】

したがって、本発明による微細粒子は、液状媒体において、遅い沈降速度を有する。ストークスの法則による沈降速度は、次式のように定義される。

### 【数2】

10

20

$$V = \frac{D_{st}^2 (\rho_s - \rho_l) g}{18 \eta}$$

<sub>D<sub>s<sub>t</sub></sub></sub> = ストークス直径

= 流体の粘性

<sub>s</sub> = 粒子の見掛け密度

<sub>l</sub> = 液体の密度

30

V = 沈降速度

g = 重力による加速度

### 【0133】

粒子の平均沈降速度は、懸濁液が、頻繁に混合することを必要とせずに、有用な貯蔵安定性を有するように、十分遅いことが好ましい。したがって、少なくとも約 50 重量パーセントなど、粒子の質量の大きな割合が、液体に混濁したままであることが好ましい。粒子は、同じ組成の理論的な高密粒子の 50 パーセントを超えない、より好ましくは 20 パーセントを超えない平均沈降速度を有することが好ましい。さらに、粒子は、沈殿後、混合などによって、完全に再分散させて、沈殿前に測定したものと同じ粒径の分布を懸濁液において提供することができる。

40

### 【0134】

本発明によれば、2つ以上のタイプの粒子を、直接描画ツールで、付着のために、单一の液体ビヒクルに分散させることができる。粒子は、軽く混合することによって、または、例えば超音波を使用することによって、液体ビヒクルに分散させることができる。インクジェットデバイスに使用するには、懸濁液の粘性は、約 30 センチポアズより大きくないことが好ましく、約 20 センチポアズより大きくなることがより好ましい。また、液体懸濁液の表面直力を制御することが重要であり、表面張力は、インクジェットデバイスでは、約 20 から 25 dynes/cm であることが好ましい。

### 【0135】

懸濁液における微細粒子の固体担持は、直接描画組成の粘性または他の必要な特性に逆効

50

果を及ぼさずに、可能な限り高いことが好ましい。例えば、直接描画組成は、約 10 から約 50 重量パーセントなど、最高で約 75 重量パーセントの粒子担持量を有することができる。

### 【0136】

直接描画組成は、通常、水をベースとするが、他の溶媒または液体を使用することも可能である。そのような組成は、界面活性剤、分散剤、脱泡剤、キレート剤、湿潤剤などを含むが、これに限定されない、他の化学物質を含むことができる。

### 【0137】

より具体的には、インクジェット組成は、一般に、水とアルコールを含む。有機溶媒をベースとするシステムを使用することもでき、インクジェット印刷ヘッドは、しばしば、有機システムまたは水性システムに対して、調整される。界面活性剤も、粒子を懸濁液に維持するために使用される。湿潤剤としても知られている補助溶媒は、インクが固まりになって、インクジェットヘッドのオリフィスを詰まらせるのを防止するために使用される。殺虫剤も、時間の経過に伴う細菌の成長を防止するために、使用することができる。そのようなインクジェット液体ビヒクル組成の例は、マーティンら (Martin et al.) による米国特許第 5,853,470 号；サクリパントら (Scripante et al.) による米国特許第 5,679,724 号；カールソンら (Carlson et al.) による米国特許第 5,725,647 号；ウィニックら (Winnick et al.) による米国特許第 4,877,451 号；ジョンソンら (Johnson et al.) による米国特許第 5,837,045 号；およびビーンら (Bean et al.) による米国特許第 5,837,041 号に開示されている。以上の U.S. 特許のそれぞれは、参照により、本明細書に完全に援用される。そのような添加剤の選択は、当業者には知られている、組成の望ましい特性に基づく。微細粒子は、ミル、または、例えば超音波プロセッサを使用して、液体ビヒクルと混合される。

10

20

30

40

### 【0138】

本発明の一実施形態によれば、粒子が中へ分散される液体ビヒクルは、比較的低い分解温度を有する、金属前駆体など、可溶性の分子前駆体を含む。分子前駆体は、粉末と共に付着することができ、次いで、粒子間のあらゆる間隙空間を満たす本質的に連続的な相を形成するように熱処理することができる、可溶性の無機化合物であることが好ましい。噴霧乾燥に関して本明細書で記述したものなど、低温分解前駆体を使用することができる。好ましいタイプの前駆体化合物は、アルファヒドロキシカルボキシレート(グリコレート)誘導体である。金属カルボキシレートは、金属化合物の形成に関して、この点についてしばしば有利である。分子前駆体は、付着している物質に特有な組成を有することを理解されたい。分子前駆体上の配位子は、実際の液体ビヒクルの界面活性剤として作用することができる。

### 【0139】

一実施形態では、分子前駆体は、粒子と本質的に同じ化合物を形成する。この実施形態では、液体ビヒクルの粒子は、分子前駆体に触媒作用を及ぼして、望ましい化合物を形成することができることが有利である。約 300°C より低い分解温度を有する前駆体を追加することにより、ポリアミド、フルオロポリマー、エポキシラミネート、および他の基板を含む、ポリマー基板上に官能基の特徴を形成することが可能になる。これらの分子前駆体は、中空または多孔質の粒子と組み合わされるときに特に有用であるが、その理由は、付着層を焼結したとき、より高い密度に寄与するからである。すなわち、最終的な層の一部は、粒子と、分子前駆体の一部に由来し、前駆体の一部は、粒子間の空間を満たし、それにより、最終構造の固体部分を増大する。

### 【0140】

また、液体ビヒクルは、粒子が付着した後、粒子をまとめて維持するキャリアを含むこともできる。そのような液体ビヒクルは、粒子が付着し、かつ、粒子が互いに接着するように焼結されないときに、有利である。また、液体ビヒクルは、付着後、粒子がポリマー中に分散しているポリマー層をもたらすポリマーを含むこともできる。さらに、液体ビヒク

50

ルは、粒子の特性を変更するように、分散粒子と反応することができる分子種を含むこともできる。

#### 【0141】

本発明による直接描画デポジション方法を、図4に概略的に示す。図4(a)では、微細粉末1002は、微細粉末1002の分散を助ける水と様々な有機物とを含んでいる有機ビヒクル1004に分散している。直接描画ツール1006は、オリフィスを介して、基板1008上に、懸濁液を排出する。付着後、基板1008を熱処理して1010、有機物を含んでいる液体ビヒクル1004を除去し、微細粒子1002の薄い層を付着させる。

#### 【0142】

図4(b)に示した実施形態では、粒子1012は、水、有機物、および化合物または金属の少なくとも1つの分子前駆体を含む液体ビヒクル1014に分散している。粒子1012を含んでいる液体懸濁液と前駆体を含んでいる液体ビヒクル1014とは、直接描画ツール1016を使用して、基板1018上に付着される。付着後、基板1018を熱処理して1020、液体を除去し、前駆体をそれぞれの化合物または金属に変換する。結果として得られる層1022は、化合物または金属の膜を介して分散した粒子を含む。

#### 【0143】

本明細書で使用するように、直接描画ツールは、ツールを表面と実質的に接触させずに、液体をオリフィスを介して表面に向けて排出することによって、液体または液体懸濁液を表面上に付着させるデバイスである。直接描画ツールは、印刷表面に対して、x-y格子上で制御可能であることが好ましい(すなわち、基板およびデバイスのどちらかまたは両方を動かすことが可能である)。本発明による1つの好ましい直接描画ツールは、インクジェットデバイスである。直接描画ツールの他の例には、オームクラフト社(Ohmcraft Inc.)[米国ニューヨーク州Honeoye Falls所在]から入手可能であるマイクロペン(商標、MICROOPEN)ツールなどの自動シリンジ、および、最高で10,000点/時の速度で、200μmまでまたはそれより小さい線、点、および領域を分散することができるドットライナ(DOTLINEER(商品名)分散システム(マンコープ(Mann Corp)[米国ペンシルバニア州ハンティンドンバレー(Huntingdon Valley)所在])がある。

#### 【0144】

本発明によれば、直接描画ツールのオリフィスの直径を短くすることができる。これは、本明細書の上記で議論した粒子の特性の直接的な結果である。直径を短くすることにより、より微細な特徴を形成することが可能になる。

#### 【0145】

本発明による1つの好ましい直接描画ツールは、インクジェットデバイスである。インクジェットデバイスは、インクの小滴を生成し、その小滴を表面に向けることによって、動作する。インクジェット印刷は、本発明による微粒子懸濁液に適用したとき、化合物の制御した量を様々な基板に送達する手段である。

#### 【0146】

インクジェットヘッドの位置は、インクの離散パターンを表面に加えることができるよう、慎重に制御され、かつ、高度に自動化することができる。インクジェットプリンタは、1秒あたり1000滴またはそれ以上の速度で、印刷することができ、10cm/秒またはそれ以上、最高で約1000cm/秒の良好な解像度で、線形の特徴を印刷することができる。インクジェットヘッドによって生成された各滴は、表面に送達される約2から200ピコリットルの液体を含む。これらおよび他の理由により、インクジェットデバイスは、物質を表面上に付着させる高度に望ましい手段である。

#### 【0147】

通常、インクジェットデバイスは、約50μmから75μmなど、約100μmより小さい直径を有する1つまたは複数のオリフィルを備えたインクジェットヘッドを含む。インクの小滴が生成され、オリフィスを介して、印刷されている表面に向けられる。インクジ

10

20

30

40

50

エットプリンタは、通常、圧電駆動システムを使用して、小滴を生成するが、他の変形形態も使用される。インクジェットデバイスは、例えば、コバヤシら( Kobayashi et al. )による米国特許第4,627,875号、およびライカ( L i k e r )による米国特許第5,329,293号により詳細に記載されており、それぞれは、参照により、本明細書に完全に組み込まれている。しかし、そのようなデバイスは、主に、可溶性染料のインクを付着させるために使用してきた。

#### 【0148】

プリンタヘッドによって生成された小滴は、バルク流体の組成と同一であることが理想的である。しかし、粒子が大き過ぎて、チャネルまたは搭載フィルタを通過することができない場合、懸濁液をある程度ろ過することが行われる可能性がある。本発明により、粒子凝集体の粒子の粒径が小さく、かつ、粒子凝集体数が低減されていることにより、フィルタによって収集された粒子の量が減少し、フィルタを除去することが可能になる。10

#### 【0149】

本発明によれば、層の組成が層の厚さにより変化する、物質の傾斜層を付着させることができるとある。そのような層を付着させるために、複数の直接描画デポジション工程を使用して、付着している懸濁液の組成が、層を介して変化する、層を形成することが好ましい。20

#### 【0150】

本発明の直接描画方法を使用して、特定の応用または製品の幾何学的形状に必要な場合、平面でない表面上に、特徴を形成し、かつデバイスの構成要素を創出することも可能である。20

#### 【0151】

本発明のデバイスを製造するために使用することができる他のプロセスには、レーザ転写と光学デポジションが含まれる。レーザ転写の方法では、付着される物質は、ガラスディスクまたは有機ポリマーをベースとするリボンなどの移送基板上に配置される。次いで、移送基板は、物質が上に付着する基板の上に配置される。次いで、物質は、レーザを使用して、移送基板から基板に、制御して移送される。30

#### 【0152】

誘導光学デポジションは、光ファイバの位置を基板に対して制御することによって、基板上に特徴を形成することができるよう、制御して、物質または物質の前駆体を光ファイバを経て基板上に送達する技術である。物質およびまたは物質の前駆体を基板に送達した際に、物質を変換すること、またはそうでない場合、物質の特性を修飾させが必要である場合、物質は熱される。例えば、レーザを使用することによって、局所的に物質を加熱することができる。30

#### 【0153】

また、粒子は、電気泳動でまたは静電的に、付着させることもできる。粒子は、帯電し、反対に帯電した局所部分を有する基板表面と接触する。層は、通常、粒子を基板に接着させるように、ラッカー処理されている。シャドーマスクを使用して、基板表面上に望ましいパターンを生成することができる。40

#### 【0154】

また、パターンは、粘着物質を有するパターンの表面上に計量分配するように、インクジェットまたは小さなシリングを使用することによって、形成することもできる。次いで、粉末を粘着領域に移送する。この移送は、いくつかの方式で行うことができる。粉末で覆われたシートを、粘着パターンを有する表面に加えることができる。粉末は、粘着パターンに固着し、表面の残りには固着しない。ノズルを使用して、粉末を直接粘着領域に移送することができる。40

#### 【0155】

物質を表面上に直接付着させる多くの方法は、粒子を1つに焼結し、層を高密にするために、付着した後に粒子を加熱する必要がある。高密化は、粒子を含んでいる液体に、物質の前駆体を含むことによって、助けることができる。粒子／分子前駆体の混合物は、イン50

クジェット、マイクロペン、および他の液体計量分配方法を使用して、表面上に直接描画することができる。これには、炉における加熱またはレーザなどの局所エネルギー源を使用する加熱が続くことがある。加熱により、分子前駆体は、粒子に含まれた官能物質に変換され、それにより、官能物質を有する粒子間の空間を満たす。

#### 【0156】

いくつかの他の方法を使用して、本発明による電極触媒粉末を含んでいる層を構築することが可能である。例えば、粉末は、ドクタブレーディング、スロットダイ、またはカーテンコーナーの方法によって、付着させることができる。これらの方法では、電極触媒粉末を含んでいるインクまたはペーストは、基板から特定の高さに維持されているブレードを使用して、表面に加えられる。層の厚さは、最低で数マイクロメートルの厚さまで、制御することができる。スロットダイとカーテンコーナーの方法では、インクまたはペーストは、小さなギャップを介して、ウェッップドライブ上を動くことが可能である基板上に計量分配される。

#### 【0157】

また、ロールプレッシング方法も使用することができる。ロールプレッシング方法には、電極触媒粉末、結合剤、および他の特性改質剤を含んでいる構成材料を混合し、ロールミルを介してそれらを供給して、圧縮膜を形成することが含まれる。ロールプレッシングは、しばしば、ニッケルメッシュ電流コレクタなど、エネルギーデバイスの他の活性部のすぐ上で行われる。

#### 【0158】

静電印刷方法を使用することができる。この場合、電極触媒粒子は、電荷で帯電され、ローラのドラムに移送され、次いで、粒子の電荷と反対の電荷を有する基板に移送される。この移送は、基板全体にわたって、プランケット層をもたらすような方式で、または、基板表面上の電荷の分布によって決定されたパターンでパターン化された方式で、実施することができる。通常、この方法により、1粒子の厚さの層を移送することが可能になり、したがって、薄い層については、層の厚さに対する非常に良好な制御が可能になる。

#### 【0159】

グラビア、輪転グラビア、および凹版の印刷方法を使用することができる。この場合、電極触媒粉末を含んでいるインクまたはペーストは、基板表面に移送されるパターンを確定する、しばしば円筒上の窪んだ表面の特徴に移送される。基板は、しばしば、ウェッップドライブからの連続的な供給物である。凸版印刷およびフレキソ印刷の方法を使用することもできる。これらは、しばしばペーストまたはインクの形態にある物質が、しばしばローラである表面上の隆起パターンから基板に移送されるという点で、グラビア印刷とは反対である。

#### 【0160】

また、平版印刷方法も使用することができる。平版印刷方法では、感光性のインクまたはペーストは、基板上に配置され、一般にUV光である、照明源または電磁放射源に露光され、露光された領域は、この放射と相互作用して、変化する。変化により、ペーストの反応性と、ポジまたはネガの平版印刷法に対する好みとに応じて、可溶性または不溶性の特徴を創出することが可能である。望ましくない物質を除去した後、電極触媒粉末含んでいるパターン層が、さらなる処理のために残る。

#### 【0161】

レーザ転写方法を使用することができる。この場合、電極触媒を含んでいる物質は、テープまたはリボン上に分散され、レーザを使用して、リボンまたはテープの下面から、テープに近接している望ましい基板の表面に、物質を移送する。この方法を使用して、制御された寸法を有する特徴を構築することができる。

#### 【0162】

また、噴霧付着方法も使用することができる。噴霧付着方法では、電極触媒粉末を含んでいるインクは、噴霧のノズルを介して供給され、電極触媒層が付着する表面に向けられる小滴を形成するように、霧化される。

10

20

30

40

50

## 【0163】

したがって、本発明により生成された電極触媒粉末により、そのような液体または乾燥粉末をベースとする付着方法によって付着されたとき、より薄くかつ滑らかな粉末層が得られる。より滑らかな粉末層は、他の方法によって生成された粉末と比較して、より小さな平均粒径、球状の粒子モルフォロジー、およびより狭い粒径の分布の結果である。

## 【0164】

また、本発明は、薄膜一次電池と薄膜二次電池を含むデバイスも対象とし、一実施形態では、そのような電池で使用する薄膜空気カソケードを対象とする。薄膜空気陰極は、Zn / 空気一次電池およびZn / 空気二次電池など金属 - 空気電池と、本明細書で金属水素化物 / 空気 (MH / 空気) 二次電池と呼ぶ新規な電池において、特に有用である。新規な空気陰極は、放電中の、酸素 ( $O_2$ ) の水酸イオン ( $OH^-$ ) への還元と、 $OH^-$  イオンの陽極への輸送、および、放電中の、 $O_2$  の液体固体界面への輸送を可能にする。このため、本発明の薄膜空気陰極は、2元機能酸素電極とも呼ばれるが、その理由は、両方の機能、すなわち、酸素の還元と酸素の発生を組み合わせるからである。

## 【0165】

金属 - 空気電池は、全ての電池技術の中で、出力密度、ピーク出力特性、揮発性の効率、および速度能力について、最適の可能性を有する。さらに、金属 - 空気電池の構成要素は、軽量で薄い電池を生成する印刷に非常に適している。高速放電も、低電流連続動作の背景を有する頻繁な高い電流放電を必要とする携帯デバイスに有利である。

## 【0166】

本発明による金属 - 空気電池は、複数の機能層を有し、その2つ以上は、単一の多機能層に組み合わせることが可能である。機能層には、膜層、電流コレクタ、疎水層、電極触媒層、電解質、セパレータ、および陽極を含むことができる。

## 【0167】

金属 / 空気電池、ならびに、PEM燃料電池など他のデバイスの空気陰極における主な電極触媒プロセスは、3相の境界（電極 / 空気 / 電解質）において行われる。これを、図5に図示する。酸素還元のための電極触媒は、3相接触602のゾーンにあって、電極（電流コレクタ）604と電気接觸し、電解質606および空気608とは拡散接觸していないなければならない。これを達成するために、本金属空気電池陰極には、ガス拡散層、触媒層、および電流収集システムが含まれる。ガス拡散層は、高いガス透過性と、水溶液に対する不浸透性を特徴とする。触媒層は、酸素供給のための疎水性の細孔と電解質への暴露のための親水性の細孔との分布をもたらすように、電極触媒が高度に分散した多孔質導電性マトリックスからなる。電流コレクタは、通常、高度に分散したカーボンの圧縮マトリックスと密接に機械接觸しているニッケルまたはニッケル合金のメッシュなど、不活性金属メッシュから作成される。

## 【0168】

活性電極触媒部位を空気と電解質に最大に暴露させることが望ましい。本発明によれば、3相接觸ゾーンの触媒層を横切る親水性 / 疎水性の特性の傾斜を使用して、デバイスの特性を向上させることができる。

## 【0169】

層の疎水性は、ガスに対する相対的に高い透過性および水、アルコール類、酸性溶液もしくは塩基性溶液などの液体に対する相対的に低い透過性を有する能力によって規定される層の特性である。勾配疎水性層は、炭素とテトラフルオロエチレン (TFE) フルオロカーボンポリマーまたはその他の疎水特性を有する材料との少なくとも1以上の複合体層からなる構造物である。その複合体構造は、一定の多孔度、細孔径分布および特定のガスもしくは液体に対する透過性を有する。勾配疎水性層を設ける目的は、電気化学装置での反応における、あるキャリア、反応物もしくは生成物が、その反応の別のキャリア、反応物もしくは生成物に対して優先的に輸送されることである。

## 【0170】

所定のカーボン担体に関して、相対的に疎水性の低い層と比較して、炭素に対する疎水性

10

20

30

40

50

材料（例：T F E フルオロカーボンポリマー）の体積もしくは重量比をより高くすることで、疎水性がより高い層が得られる。炭素に対する疎水性材料の比が一定であると、カーボン担体の種類を変えることができる場合、層の疎水性は、炭素の固有の疎水性ならびに疎水性層製造に使用される温度および圧力条件に依存する。

#### 【0171】

本発明による空気陰極の様々な実施形態について、特に図7から12を参照して、説明する。図6から12に示した実施形態は、P E M燃料電池など、他のエネルギーデバイスにも適用可能であることが理解されるであろう。

#### 【0172】

図6は、本発明の一実施形態による空気陰極3600を示す。図6に示した空気陰極は、電流コレクタ3602の印刷と、電極触媒層3606およびカーボン導体層3604の連続印刷を使用することができる有利である。電流コレクタ3602は、ニッケルまたは銀などの導電性金属から作成され、多くの応用では、銀が好ましい。電流コレクタ3602は、金属前駆体から、または、分散した金属粉末と組み合わされた金属前駆体からのみ、付着させることができる。分散した金属粉末は、ナノメートル粒径の微粒子粉末とすることができますか、または、高度に多孔質でありながら、良好な導電性を提供することができます、2から10μmの平均長を有するファイバなど、高いアスペクト比の粉末（例えばファイバ）とすることができます。金属前駆体は、約400°Cより高くない、より好ましくは約250°Cより高くない、比較的低温で、金属に分解することができるべきである。例えば、銀の金属前駆体は、銀カルボキシレート、および銀トリフルオロアセテートから選択することができ、また、銀ナノ粒子も含むことができる。銀ナノ粒子が、銀トリフルオロアセテート前駆体に含まれているとき、熱分解温度を、約350°Cから約250°Cまで下げることができる。物質が、高速熱アニールを受ける場合、またはレーザ処理される場合、暴露時間が短いので、より高温の前駆体を使用することが可能である可能性がある。多孔質エアロゲル層など熱絶縁層も、熱効果を低減するために、熱絶縁体として使用することができる。約1μmより薄い電流コレクタは、金属前駆体からのみ形成することができ、金属粉末を混入することを必要としないが、一方、1μmより厚いものは、通常、金属粉末前駆体を使用することを必要とする。

#### 【0173】

電流コレクタ3602は、低温で、膜ガス拡散層3603上に付着され、処理されなければならない。ガス拡散層3603は、通常、T E F L O N（登録商標）から製造される。T E F L O N（登録商標）は、デュポン社（d u P o n t d e N e m o u r s）[米国デラウエア州ウィルミントン（W i l m i n g t o n）所在]から入手可能なテトラフルオロエチエン（T F E）フルオロカーボンポリマーである。T E F L O N（登録商標）という用語は、簡便のために本明細書を介して使用されるが、他の同様のフルオロカーボンポリマーをT E F L O N（登録商標）の代わりに使用することができることを理解されたい。

#### 【0174】

電流コレクタは、直接描画デポジション方法を使用して製造することが好ましい。電流コレクタは、約75μmより長くないなど、約100μmより長くないことが好ましい平均の幅を有する複数の長尺状片を備えることが有利である。金属電流コレクタは、スパッタリング、蒸着、写真平版法、化学めっき法、電気めっき法、ドクタブレード、スクリーン印刷、または電気化学付着を含む、他の方法によって作成することができることが理解されるであろう。

#### 【0175】

疎水性の細孔を使用して、酸素の最大浸透性と水溶液への不浸透性を可能にするガス拡散層3603が必要であるが、その理由は、ガス拡散層の細孔を電解質によるフラッディングから防止する必要があるからである。この層は、連続的なT E F L O N（登録商標）膜または圧縮されたT E F L O N（登録商標）改質カーボン層とすることができます。例えば、1つの好ましいT E F L O N（登録商標）層は、厚さが約90μmで、密度が2.26

10

20

30

40

50

$\text{cm}^3 / \text{g}$  である。平均の細孔粒径は、約 23 nm であり、細孔の分布は、約 10 % の空隙率と  $7.3 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積とに対応して、約 0.2 nm から 70 nm にわたる。

### 【0176】

TEFLON (登録商標) 改質カーボン (以下で議論する) の場合、電流コレクタは、ガス開放側面により近い金属メッシュを有するカーボンの Ni メッシュとして組み込まれる。しかし、TEFLON (登録商標) のすぐ上に付着された電流コレクタの場合、TEFLON (登録商標) の表面は、電流コレクタと TEFLON (登録商標) 表面の間の接着を向上させるように、改質されることが好ましい。いくつかの経路を使用して、TEFLON (登録商標) の表面を改質することができる。TEFLON (登録商標) 表面を改質するために通常使用される方法は、表面をエッティングすることである。テトラエッチは、TEFLON (登録商標) に対する工業エッティング剤として、通常使用される。テトラエッチは、ナトリウムナフタレンをエチレングリコールジメチルエーテルに混合したものである。TFE-TFEOLON 分子は、フッ素原子が結合した、カーボン原子の長い鎖である。エッティング剤は、鎖からフッ素原子を引き剥がし、電子の欠損を創出し、この欠損は、TEFLON (登録商標) が空気に触れるとき、水蒸気、酸素、および水素で置換される。エッティングの結果形成されたカルボキシル基、カルボニル基、および水酸基は、簡単に、電流コレクタを TEFLON (登録商標) 表面上に接着させる。このように標準とされている形態にあるテトラエッチは、薄い TEFLON (登録商標) 層をエッティングするには強力なので、TEFLON (登録商標) 表面をエッティングするために、希釈されるべきである。

10

20

30

40

50

### 【0177】

TEFLON (登録商標) を改質する他の手法は、TEFLON (登録商標) 表面上の金属膜の薄い層をスパッタリングすることである。スパッタリングすることができる金属の例には、Au と Cu がある。

### 【0178】

導電性電流コレクタ 3602 を付着させるために、前駆体を導電性金属にアニールすることが、しばしば必要である。したがって、薄膜電池を作成するために、さらなる処理工程において、TEFLON (登録商標) 膜をアニールすることが必要である可能性がある。TEFLON (登録商標) の表面積を減少するのを避けるため、そのようなアニールは、 $300^\circ\text{C}$  未満で行なわれることが好ましい。

### 【0179】

炉で加熱する代替方法は、迅速な熱処理を使用することである。迅速熱処理 (RTP) は、迅速熱アニーリング (RTA)、迅速熱クリーニング (RTC)、および迅速熱化学蒸着 (RTCVD) など、いくつかの異なる処理機能に対する多角的な手法である。迅速熱システムは、 $200^\circ\text{C} / \text{s}$  を超えて、温度を上昇させることができる。迅速熱プロセスは、放射加熱によって、物質を処理温度まで加熱する。したがって、炉での加熱より高温で、TEFLON (登録商標) に RTP を施すことが可能である。

### 【0180】

一例では、銀電流コレクタは、直接描写方法を使用してエッティングした TEFLON (登録商標) 膜の上に付着された。銀前駆体には、銀トリフルオロアセテート (triethyluroacetate) と銀金属ナノ粒子が含まれていた。付着後、アセンブリは、電流コレクタを形成するように、 $250^\circ\text{C}$  で 10 分間加熱された。電流コレクタ線の平均の幅は、約  $75 \mu\text{m}$  である。

### 【0181】

再び図 6 を参照すると、電極触媒 3608 は、二次電池では酸素欠損 Co-Ni-O 金属酸化物であり、一次電池では複合体  $MnO_x / C$  または Pt / C であることが好ましい。電極触媒層 3606 を形成するために、電極触媒粒子 3608 は、疎水性マトリックス 3614 より低い疎水性を有する親水性マトリックス 3610 に分散される。カーボン導体層 3604 は、電流コレクタと電極触媒層 3606 の間に導電性を提供するために必要である。この層では、カーボン粒子 3612 は、疎水性マトリックス 3614 に分散される。

。セパレータ 3616 は、直接描写方法によって付着され得る物質からなることが好ましいが、スクリーン印刷、ドクタブレード、または他の手法も使用することができる。

#### 【0182】

疎水性マトリックス 3614 は、カーボンのある種の形態、T E F L O N (登録商標)などのフルオロカーボンポリマー、および他の有機化学種を含むことができる。親水性層は、金属酸化物活性相でコーティングされたカーボン電極触媒など、金属酸化物をベースとする物質を含むことができる。カーボンのいくつかのタイプと、親水性官能基(例えば、ポリエステル、ポリエチレン酸化物、ポリエーテル、ポリアルコール、およびポリカルボキシレート)で誘導されたいいくつかの有機ポリマーも、使用することができる。好ましい親水性ポリマーは、N A F I O N (登録商標)など、親水性過フルオロハイドロカーボンポリマーである。

#### 【0183】

カーボン導体層 3604 と電極触媒層 3606 を形成するために、カーボン粒子 3612 と電極触媒粒子 3608 は、それぞれ、液体ビヒクル内に分散させ、かつ、制御された厚さで、互いの上に印刷することができる。カーボン粒子および/または電極触媒粒子は、疎水性マトリックスを形成するように、T E F L O N (登録商標)でコーティングすることによって改質されたポリマーとすることができ、疎水性は、粒子に対する T E F L O N (登録商標)の割合を調節することによって、または、親水性ポリマーを組み込むことによって、制御することができる。

#### 【0184】

図 7 に示した実施形態の 1 つの利点は、全体の厚さが、約 100 μm より大きくないことが好ましいことである(セパレータ 3616 を除く)。これにより、これらの層の拡散抵抗が低減されたことを含めて、いくつかの改良がもたらされる。電流コレクタ 3602 の厚さは、薄くなり、より高いドレイン率の他に、より大きな体積エネルギー密度と重量エネルギー密度に対応するより小さな体積が得られる。ドレイン率は、より高いが、その理由は、電極触媒の運動制限が、より効果的な触媒物質を使用することによって、除去された後は、触媒変換に対する次の制限は、化学種が、層間に拡散することができる率になるからである。したがって、この特定の場合(固体電解質とは対照的に液体電解質を使用する)、質量と体積が減少するために、体積エネルギー密度と重量エネルギー密度が増大するだけでなく、拡散する化学種は、より短い距離を走行し、より短い輸送時間、したがって、より速いドレイン率が得られる。これは、L i イオン電池の利点であるが、例えその理由は、印刷された電流コレクタを使用する場合でも、拡散する化学種(L i イオン)は、金属酸化物の固体 L i M n O<sub>x</sub> スピネル電解質を通じて、比較的ゆっくり依然として拡散するからである。

#### 【0185】

図 7 は、印刷された電流コレクタ 3702 と、層 3705 を通る電極触媒濃度の傾斜とを含む、本発明の他の実施形態による空気陰極 3700 を示す。層 3604 と 3606(図 6)は、単一の傾斜層 3705(図 7)に組み合わされている。図 6 を参照して上記で議論したものと、同じ電流コレクタ金属を使用することができる。カーボンと電極触媒の層は、単一の傾斜層 3705 に組み合わされ、電流コレクタ 3702 と接触する部分は、疎水性マトリックスを含み、セパレータ 3716 と接触する部分は、親水性マトリックスを含み、電極の厚さが著しく低減される。これに応じて、疎水性マトリックスと親水性マトリックスの割合は、層 3705 を介して変化する。電極触媒/導体層 3705 の組成における傾斜の製造は、全て、性能の向上をもたらす疎水性、電極触媒粒子 3708 の濃度、およびカーボン粒子 3712 の濃度の程度について変動する、変化する組成(例えば、T E F L O N (登録商標)および/またはN A F I O N (登録商標)とカーボン粒子の割合)を有する連続層を印刷することを必要とする。したがって、異なる組成の薄い層は、連続的に印刷することができ、各層の組成は、体系的に変化する。これにより、調整された組成傾斜が生成され、したがって、望ましい特性を達成することができる。代替として、前駆体の組成は、連続的に変化する可能性があり、反復層は、組成の傾斜をもたらす。

10

20

30

40

50

## 【0186】

1つの利点は、全体の厚さが、さらに低減され、より高いエネルギー密度が得られることである。電流コレクタと傾斜層は、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ より大きくない全体の平均の厚さを有することが好ましい。さらに、組成の傾斜により、より大きな3相接触ゾーンが創出され、やはり、より良好な性能をもたらす。

## 【0187】

図8は、電流コレクタ3802のすぐ上に印刷された電極触媒粒子層3808を含む、本発明による空気陰極3800の他の実施形態を示す。いくつかの層の組み合わされた機能は、カーボン層を排除し、さらにより薄い電極を提供することが有利である。導電性(図7および8)のために必要であったカーボンは、電流コレクタ3802と電極触媒粒子3808が密接に接触しているために、排除される。

## 【0188】

いくつかの手法を使用して、電極触媒3808を電流コレクタ3802の上に付着することができる。電極触媒3808は、直接描写方法を使用して付着することができるか、または、蒸気相付着によって、電流コレクタ3802のすぐ上に形成することができる。

## 【0189】

電極の厚さ(セパレータ3816は含まない)は、従来の構造の約 $400\text{ }\mu\text{m}$ と比較して、約 $30\text{ }\mu\text{m}$ より大きくないことが好ましい。したがって、拡散抵抗は低減され、より良好な性能が得られる。

## 【0190】

図9は、本発明の他の実施形態による複合体電流コレクタ/電極触媒3903を含む空気陰極3900を示す。この構造は、電流コレクタと電極触媒の機能を単一の多孔質導電性印刷パターン3903に組み合わせる。層3903を通る酸素の拡散は、必要でない。

## 【0191】

この実施形態では、電極触媒と電流コレクタは、3相の界面を形成するように、制御された湿潤で、多孔質複合体構造3903に組み合わされる。これは、予め形成した電極触媒粒子3908と、金属粒子および金属前駆体を含むことができる多孔質金属の前駆体とを組み合わせることによって達成される。低温での熱処理により、金属前駆体は金属に変換され、金属粒子を結合して、電極触媒を含んでいる多孔質の層3903を形成する。層3903は、NiCoO<sub>x</sub>などの電極触媒粒子を含んでいる銀またはニッケルのインクなど、金属セラミック複合体とすることができます。この場合、基板と共存するより低温の経路(例えば、多孔質フルオロカーボンポリマー)を使用することができます。還元剤など、銀前駆体を分解して銀を形成することを助ける他の添加剤を含むことができる。ポリマー厚膜の応用分野で使用される銀ペーストも、有用な可能性がある。

## 【0192】

さらに、金属/金属酸化物粒子などの複合体粒子は、この層に有用であることがある。例えば、埋め込まれたペロブスカイト金属酸化物(例えばMgTiO<sub>3</sub>)を有するAg/Pdなどの金属または金属合金は、有用であることがある。

## 【0193】

この実施形態では、電極触媒3098の表面で生成された電子は、電流コレクタ3902によって直接捕獲される。これにより、より良好な電流収集効率、ならびにより速いドレンイン率が得られる。

## 【0194】

図10は、本発明の他の実施形態による空気陰極4000を示す。陰極4000は、多孔質複合体電流コレクタ/電極触媒4003を含む。複合体層4003は、電流コレクタと電極触媒を連続多孔質層4003に組み合わせ、この連続多孔層も、フルオロカーボンポリマーなど、疎水性改質剤を含む。例には、液体TEFLON(登録商標)、小さなTEFLON(登録商標)粒子を含んでいるエマルジョン、または様々な改質されたフルオロカーボンポリマーがある。TEFLON(登録商標)エマルジョンは、上述したような方法の1つによって、組み込むことができる。酸素は、約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の厚さである、多孔質層

10

20

30

40

50

を通って拡散することができる。

#### 【0195】

この複合体層の手法は、金属、TEFLON（登録商標）、および他の構成要素を有する電極触媒の粒子を含んでいるいくつかの構成要素を混合することに依存する。金属粒子は、制御された粒径の分布を有する。これにより、よく制御された細孔の粒径が得られ、細孔の粒径は、粒子間の空間のサイズによって確定される。

#### 【0196】

様々なタイプの複合体の傾斜を、複合体層4003について製造することができる。例えば、空隙率の傾斜は、層における位置の関数として、粒径の分布を制御することにより、形成することができる。疎水性の傾斜は、TEFLON（登録商標）タイプの物質の濃度を変化させることによって、形成することができる。電極触媒の濃度も、変化させることができる。さらに、導電性は、金属粒子と分子金属前駆体を制御することによって、変化させることができる。

#### 【0197】

蒸気浸透も、上述したような様々な有用な構造を形成するために、使用することができる。このプロセスでは、粒子の床が、直接描写プロセスを使用して、まず付着される。床は加熱され、金属または金属酸化物を付着させるために、CVDまたはALDを実施する反応蒸気に暴露される。この蒸気浸透方法は、向上した触媒活性、粒子を互いに融着させる能力、ある化学種を酸化または還元する能力、部位に特有の反応を制御する能力、MnO<sub>2</sub>、銀、および他の金属と金属酸化物を低温で付着させる能力、および適切なシラン化または同様の薬剤で、物質の疎水性を改質する能力を含めて、いくつかの潜在的な利点を有する。

#### 【0198】

3次元層のデバイスを構築するために、性能がかなり向上された3次元アーキティチャを形成する、粒子の交互「単一層」を付着させることができる。この手法は、電極触媒粒子の単一層を有する電流コレクタとして、金属粒子の単一層を交互させると、最も有益である。この3次元構造により、高表面積と、導体と電極触媒粒子の密接な接触との結果として、性能が向上する。この設計を、図11に概略的に示す。

#### 【0199】

図11に示した実施形態では、デバイス4100は、以下のように製造することができる。ベース4102（ガス拡散層）は、好ましくは直接描写方法を使用して、複合体層4103でコーティングされる。これは、準傾斜を形成するように、それぞれに異なる組成を有する直列の複数のジェット／ヘッドで実施することができる。層4103は、電流コレクタ粒子（4105, 4106, 4107, 4108）と電極触媒粒子（4109, 4110, 4111）の交互の薄い層を含む。粒子層は、ベース4102に近い疎水性マトリックスと、セパレータ4116に近い親水性マトリックスに分散される。疎水性／親水性の比率は、層4103の厚さを介して、それに応じて変化する。次いで、電解質組成のオーバーコートが、同様の方法または他の技術を使用して、加えられる。例えば、電解質は、水酸化カリウムpotassium hydroxide、KOHの水溶液とすることができる。これは、印刷層を介してインク形成の一部として、付着させることができ、この場合、追加のオーバーコートは、必要でない可能性がある。層は、電解質を必要とせずに、付着させることができ、電解質は、KOHの腐食に耐え得る方法を使用して付着させることができるとき、下にある層に浸透させるために、後にオーバーコートとして加えることができる。次いで、直接描写方法を使用して、セパレータ層4116を加える。

#### 【0200】

空気陰極の特徴的な粒径と層の厚さを低減するとき、粒径のさらなる低減が、電池の性能には有害である点が存在することが予想される。約1から2μmの寸法に対応するほぼ一粒子の厚さである層を印刷することが可能である。これらのサイズでは、pH、濃度、および電場の傾斜など、あるパラメータが、デバイスの性能を左右して、おそらくは有害である可能性がある。これが最も重大な効果を有する可能性がある層は、電流コレクタにあ

10

20

30

40

50

る。線の幅とピッチは、ほぼ「透明な」格子の極限から、大きなIR降下のために、電池の性能を制限することがある微多孔質層まで、変化することができる。計算は、最低で20μmの層の厚さと特徴的な粒径まで、IR降下の著しい問題はないことを示す。

#### 【0201】

電解質を使用する電池に関連する問題の1つは、CO<sub>2</sub>からカーボネットが形成されることである。CO<sub>2</sub>還元層を使用して、この問題を軽減することができる。例えば、グループII金属酸化物など、高表面積の金属酸化物によるCO<sub>2</sub>の選択吸収を使用することができる。CO<sub>2</sub>と反応するときに、MOからMCO<sub>3</sub>を形成する際にモル体積が増大することは、考慮すべきことであり、これにより、空隙率と他のファクタに応じて、セルにおいてO<sub>2</sub>の限定された質量を輸送することになる可能性がある。したがって、重金属酸化物が好ましいが、その理由は、体積の拡大が減少し、金属イオンの原子量が増大するからである。代替として、層を使用して、CO<sub>2</sub>を、不活性化学種またはさらに有用な化学種に変換する触媒反応を開始することができる。これは、セルの性能に有益となり得る酸素が形成されるという、追加の利点を有することができる。この層は、空気と電極触媒層の間に配置されなければならない。図12(a)と図13(b)は、この層に対する2つの配置を示す。図12(a)では、CO<sub>2</sub>還元層4218aは、電極触媒層4206aとカーボン導体層4204aの間に配置される。図12(b)に示した実施形態では、CO<sub>2</sub>還元層4218bは、ベース4201bと電流コレクタ4202bの間に配置される。

10

#### 【0202】

本発明の、および上述した薄膜空気陰極も、充電式亜鉛-空気電池など、充電可能な電池の電極に使用するのに、特に有利である。亜鉛-空気電池を、図13(a)と図13(b)に概略的に示す。

20

#### 【0203】

具体的には、図13(a)は、充電モードの亜鉛-空気電池500を示す。電池500は、空気電極(陰極)502および508と、亜鉛506の層を含む亜鉛電極(陽極)504とを含む。電極は、通常、空気に対して開いている平坦な容器に実装される。電池セルが放電するとき、亜鉛金属506は、Zn<sup>2+</sup>に酸化される。全ての亜鉛が酸化されたとき、電池500は充電され、Zn<sup>2+</sup>は、亜鉛金属506に還元される。本発明の直接描写デポジション方法を使用して、金属-カーボン複合体粉末を離散パターンで付着することによって、薄く、高密な構造を有する、そのような電極触媒デバイスを生成することができることが有利である。

30

#### 【0204】

代表的には、亜鉛-空気電池などの電池の活性要素は金属缶に収納される。本発明によれば、従来の金属缶を用いない薄層電池構成が提供される。この実施形態では、薄層電流コレクタを多孔質TEFLONなどの薄膜ガス拡散層上に印刷する。疎水性/触媒材料の薄層複合体層は、前述の方法に従って電流コレクタ上に堆積することができる。電解質、好ましくはゲル電解質を触媒層の上に堆積させて、陰極を電解質上に堆積させる。その後、エポキシもしくはシリコーンなどの水不透過性およびガス不透過性層を上側構造全体にコーティングして、活性要素を封止する。その結果、従来の電池パッケージと比較して大幅に容量が小さい薄層電池パッケージが得られる。

40

#### 【0205】

また、本発明は、金属水素化物/空気(MH/空気)電池と呼ばれる、既存の金属水素化物と亜鉛/空気技術とのハイブリッドである、新規な電池システムも対象とする。様々な電池システムの特性を表1に示す。

#### 【表1】

表1. 電池システムの特性

電池システム	比エネルギー (Wh/kg)	エネルギー密度 (Wh/L)	比出力 (W/kg)	サイクル 寿命
Li-イオン	250	200	100-200	1000
金属水素化物	70	250	70-280	500
亜鉛／空気	250	200	200-450	200
金属水素化物 ／空気	320	250	100-350	1000

10

## 【0206】

本発明による金属水素化物／空気電池は、金属水素化物電池からの陽極の利点を本発明の空気陰極と組み合わせることが有利である。表1に示したように、金属水素化物／空気電池は、高い特定のエネルギーおよび特定のパワーなど、亜鉛／空気電池の利点の多くを提供するが、延長されたサイクル寿命も有する。

## 【0207】

本発明による金属水素化物／空気電池は、金属水素化物陽極と空気陰極を含み、アルカリ電解質が、2つの電極の間に配置される。放電中、酸素と水は、水酸イオンに変換され、これは、陽極に輸送され、そこで、金属水素化物と反応して電子を形成し、この電子は、エネルギーを生成するように経路指定することができる。充電中、水は、金属水素化物電極において反応して、水酸イオンを創出し、これは、次いで、酸素電極において反応して、酸素を遊離する。

20

## 【0208】

本発明の金属水素化物／空気電池は、G P S（地球規模測位システム）トランシーバなど、小型化したデバイスにおいて特に有用である。各金属水素化物／空気電池セルは、約0.9ボルトの出力を提供することができ、少なくともそのような4つのセルをG P S電池において使用して、G P S用件には十分である、全体で3.6ボルトの電圧を提供する。電池は、薄く、軽量であり、多数回充電することができる。各セルは、約4グラムの質量を有することが予想される。電池は、亜鉛空気電池より、わずかに低い出力密度を有するが、電池は、はるかにより長い耐用寿命を有する。充電を可能にする空気陰極は、様々な陽極と組み合わせて、様々な応用に対し、性能を調整することができる。そのような応用には、無人自動車、スマートカード、G P Sトランシーバ、R Fタグ、様々なセンサ、免疫検定法、遠隔測定法、および他の携帯通信を含むことができるが、これに限定されるものではない。

30

## 【0209】

金属-空気充電式電池は、以前は、空気電極の問題によって、制約されていた。前記問題には、繰返し充電性、サイクル寿命、および環境の安定性が含まれていた。本発明の直接描画デポジションプロセスにより、上述のような高性能電池を製造することが可能になる。方法は、異なる性能用件に適用可能であり、薄く軽量の層を生成し、費用効果が高く、かつ、物質を効率的に使用する。付着をデジタル方式で制御する能力により、簡単な設計変更を行うことが可能になる。

40

## 【0210】

電池は、改善された体積エネルギー密度と重量エネルギー密度、増大したキャパシティ、延長されたサイクル寿命、より高い放電率、および動作の広範な温度範囲を提供することが有利である。

## 【0211】

また、本発明は、いくつかの他の電池技術にも適用可能である。例えば、方法論は、プリズム電池の作成に適用することができることが有利である。本発明の方法論は、充電サイクルの数の増大、出力密度の増大、特定出力の増大、層の厚さの低減、およびセルの厚さ

50

の低減を可能にし、それにより、より小さいデバイスをもたらすことが有利である。

#### 【0212】

本発明により製造することができる電極触媒粉末および他の物質は、燃料電池にも有用である。燃料電池の例には、プロトン交換膜燃料電池（PEMFC）およびリン酸燃料電池がある。触媒作用を及ぼす必要のある燃料電池反応のクラスは、水素ガス（H<sub>2</sub>）がH<sup>+</sup>を形成するなど燃料の反応であり、PEMFCの場合、H<sup>+</sup>は、H<sup>+</sup>イオン輸送膜を通って、陰極へ輸送される。この場合、燃料電池は、一般に、酸性媒体において動作し、陰極は、O<sub>2</sub>を還元して、最終的には、最終生成物として水を形成する。メタノール、天然ガス、またはメタンなどの他の炭化水素など、他の燃料も、使用することが可能である。これらの場合のいくつかでは、COなど、反応または触媒活性部位を汚染する可能性のある他のガスも存在する。これらのガスは、燃料を酸化する組成の代替活性組成の存在によって、除去されなければならない。その結果、電極触媒は、そのような化学種の除去または良性産物への変換を助ける。いくつかの場合、天然ガスなどの供給原料燃料を、H<sub>2</sub>の含量がより多い反応物に変換するために、触媒も必要とされる。これにより、燃料電池の効率が向上し、触媒汚染の構成が低減される。本発明の触媒組成も、この反応に触媒作用を及ぼすのに有用である。

#### 【0213】

PEMFCは、以下のセクション、すなわち、燃料プロセッサまたはリフォーマ、燃料電池スタックの出力セクション、およびプラントの出力コンディショナとバランスを備える。これらの構成要素について、以下で議論する。

#### 【0214】

燃料プロセッサ、またはリフォーマは、天然ガスまたは他の燃料を、水素が豊富で、カーボンが少ない、一酸化物のガスストリームに変換する。PEMFCの電極触媒粉末の組成と性能は、COなど、電極触媒を汚染することがある化学種が、再形成された天然ガスに低濃度存在するために、この構成要素の設計に大きな影響を与える。理想的な場合は、純粋な水素をPEMFCに供給することであり、この場合、リフォーマは必要ないが、これは、既存の水素分布インフラストラクチャが欠如しているために、予測可能な未来には不可能な場合である。

#### 【0215】

各燃料電池スタックは、いくつかの膜電極アセンブリ（MEA）を備える。MEAは、ガス（燃料および空気）が送達される領域であり、電極触媒によって触媒作用を受けて、化学物質から電気エネルギーへの変換が行われる。各MEAは、約0.6Vの有用な電圧を生成し、スタックに使用される直列に接続されたMEAの数は、システムの全体の電圧を示す。

#### 【0216】

MEAを、図14に概略的に示す。各MEAは、いくつかの構成要素を備える。プロトン交換膜（PEM）1702は、陽極で形成されたプロトンを、酸素イオンと反応して水と電気を形成する陰極に選択的に輸送する、プロトン伝達電子絶縁膜である。PEMは、通常、スルホン化過フルオロハイドロカーボン（sulfonated perfluorohydrocarbon）であり、本明細書では、商品名NAFIION（登録商標）で呼ぶ。

#### 【0217】

電極は、主に、電極触媒からなり、活性触媒は、一般にPt/Cと書かれる、カーボンなどの導電性担体上で担持された、白金または白金グループ金属である。電極触媒の組成に対する用件は、様々であるが、その理由は、異なる反応が、各電極で起きるからである。

#### 【0218】

陽極：H<sub>2</sub> 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>

陰極：4H<sup>+</sup> + O<sub>2</sub> + 4e<sup>-</sup> 2H<sub>2</sub>O

陰極電極触媒1704は、一般に、カーボン上に分散したPtである。純粋な水素の場合には、陽極触媒1706もPt/Cである。これにより、燃料電池が簡単になり、そのコ

10

20

20

30

40

50

ストも下がる。しかし、CO濃度の一時的な増大を生成し、Pt/C触媒を完全に破壊することがあるリフォーマの不信頼性のために、カーボン上にルテニウム／白金合金を含んでいる(PtRu/C)、合金触媒が、通常使用される。上述したように、これらの物質の性能と、リフォーマの性能に適応する設計とは、燃料電池のコスト信頼性と性能に重要である。これらの貴金属をベースとした電極触媒のコストと性能は、燃料電池のコストと性能の主因である。

#### 【0219】

ガス拡散層は、一般にカーボンをベースとする、多孔質疎水性物質の層であり、これは、2極プレート内に含まれるガス送達チャネルと電極との間に提供され、電極の表面上に、気体を一様に分布させる。

10

#### 【0220】

各MEAには、化学燃料から電気出力への変換中に生成された電子(すなわち電気)を捕獲するように、2極プレート内に通常組み込まれている、一般に1対の電流コレクタが存在する。2極プレートを使用して、機械的にMEAを担持し、かつ、ガス拡散の表面と電極層の上に、ガスを一様に分布させる。

#### 【0221】

プラントのバランスは、燃料電池の残りを必要とする。動作モジュール、電気および燃料の界面は、全て、標準的な設備のこのグループの一部である。

PEMFCの動作について、電気出力が燃料から生成される、MEAの動作に注目して、さらに詳細に説明する。含まれている物質システムの動作用件を理解することは、燃料電池の上首尾の性能と信頼性にとって重要であり、本発明ならびに可能になった関連する直接描画技術の物質の著しい寄与に対する根拠を提供する。発展した物質システムの必要性と、これらの層において最適の構造と機能を達成するようにこれらの物質を付着させる方法との間には、重要な相互作用が存在する。多くの場合、原則的には、競合する構造を必要とする、複数の機能が存在する。これは、直接描画プロセスにより、高性能で多機能の層の付着を可能にする本発明の論拠である。

20

#### 【0222】

PEMFC MEAの動作について、図15に示した4段階によって説明する。燃料電池は、連続的に動作し、これらの段階は、ここでは、プロセスの理解のために同一とされることに留意されたい。セルは、所与のロードの定常状態で動作し、したがって、プロセスは接続され、均衡している。

30

#### 【0223】

この場合、水素は、燃料として使用され、純粋な燃料として供給されたか、または、汚染されていないリフォーマから獲得したと想定されている。水素は、ソースから、2極プレートを介して送達され、ガス拡散層(GDL)の面上に分布する。水素は、陽極層に到達するまで、ガス拡散層を通じて拡散する。GDLは、細孔構造を有するガス透過性層であり、その細孔を通過することによって、ガスを一様に分布させることを容易にするが、システムに大きな圧力降下をもたらすことはない。水素ガスは、陽極層を乾燥させることを防止するために、一般に湿っており、それにより、イオン伝達性の損失をもたらす。したがって、GDLは、ガス拡散能力に著しく影響を及ぼさずに、水を処理することができなければならない。したがって、GDLは、水のレベルを変化させることによってふさがれない細孔の分布を有する、疎水性と親水性の性質のバランスを達成するように、必要な物質の組合わせを有するように設計される。

40

#### 【0224】

陽極(および陰極)層は、電極触媒(例えばPt/C)、水、およびプロトン伝達ポリマーの混合物を含み、以下の属性に備える構造、すなわち、ガス拡散、選択的なイオン拡散とイオン伝達性、選択的電子導電性を有さなければならない。陽極層の役割は、水素を触媒で酸化して、最低の可能な温度で、水素イオンと電子を形成することである。層は、全ての触媒活性Pt表面が、最大効率で水素分子に到達可能であるように、水素ガスにとって多孔質であるように設計されなければならない。プロトンと電子が形成された後は、電

50

子は、カーボン電極触媒担体の導電性ネットワークを通って電流コレクタへ、選択的に除去される（すなわち、電子は、プロトン交換膜を通って陰極に移動すべきではない）。したがって、層は、カーボン粒子が接続されないほど、多孔質であってはならない。Pt触媒において形成されたプロトンは、陽極層の残りを通って、膜に輸送されなければならない。このイオン拡散は、この種の拡散を容易にする媒体を必要とし、これに対する用件は、ガス拡散の最適化にほぼ完全に対立する。イオンプロトン拡散は、触媒活性部位も、水性プロトン伝達ポリマーなど、プロトンをプロトン交換膜まで輸送する、液体または固体のネットワークとの密接に接触していることを必要とする。陽極について記述したこの状況は（陰極にも当てはまる）、電気化学システムではよく知られており、一般に3相界面と呼ばれる（図5参照）。3相界面の構築は、電気化学システム一般において、長い間問題であった。本発明の物質システムおよび付着方法は、3相界面の構造と機能を調整するというこの問題に対し、可能にする解決法を提供する。

10

20

30

**【0225】**  
プロトンは、プロトン交換膜を通って、選択的に陰極に輸送される。これは、電気的に絶縁性であるが（電子の伝導を回避するために）、選択的にプロトンの輸送を可能にし、かつ、著しい漏水を防止する膜を使用することによって達成される。PEMの性能に関連する問題には、動作温度と機械的な強度が含まれる。より高温で燃料電池を動作することは、より高い電流密度を可能にするが、燃料電池の動作温度は、NAFION（登録商標）PEMの熱安定性によって制限される。体積の大きいMEAを製造するために、純粋なNAFION（登録商標）を使用して現在達成可能であるより高い機械強度のPEMを必要とするリール・ツー・リールウェッップドライブをベースとするであろう、高速製造プロセスを使用することが必要である。

**【0226】**  
PEMによって選択的に輸送された後、プロトンは、この段階で、酸素イオンと反応して水を形成することができる、陰極の触媒への経路を見つけなければならない。このイオンの輸送は、陽極におけるイオン輸送用件の場合と同様に、促進媒体を必要とする。一方、酸素は、ガス拡散層を通って拡散し、均一に分散して陰極に到達するという用件で、陰極に供給された。しかし、この場合、水が陰極で形成されるので、酸素源（通常空気）は、生成された水の除去を容易にするように、乾燥状態で供給される。これは、残りの空気の構成成分が、陰極を通過して、陰極から出る際に、湿潤されることにより達成される。陽極で生成された電子は、外部環境のワーカロードを介して輸送され、再び陰極に戻り、そこで、電流コレクタによって、再び陰極層に分配される。陰極の導電性カーボン粒子は、電子を電極触媒の活性部位に分配し、そこに酸素原子が到着し、還元されて、酸素イオン( $O^{2-}$ )を形成する。2つのプロトンが各酸素イオンと反応して、水1分子を形成する。したがって、陰極の設計要件は、ガスとイオンの拡散が、電子の導電性と共に必要であるという点で、陽極の設計要件と同様である。また、陰極は、逆効果を及ぼさずに、水の形成と除去に対応することができなければならない。

40

**【0227】**  
陰極を覆っているGDLは、この段階で、酸素が、陰極において選択的に反応する元である乾燥空気を送達することの他に、陰極で生成された水を除去することができなければならない。これも、陽極のGDLに対して上述したように、物質、層の構造、および層の付着方法を適切に選択することで、達成されなければならない。

**【0228】**  
MEAの性能は、しばしば分極曲線と呼ばれる、MEAの電圧と電流密度の関係を基準にして、主に判断される。分極曲線の例を図16に示す。分極曲線の性質に対するMEA設計の影響に関する簡単な説明は、以下のとおりである。

50

分極曲線は、セルの電圧と電流密度の関係の一般的な形状を示す。所与のMEA性能（例えば、特定の分極曲線）に対しては、より良好な燃料と動作効率が必要な場合、より高い電圧に移行することが望ましい。PEMFCをより高電圧で作動させることにより、一般

に、そのセルの効率はより高くなるが、出力密度がより低くなるので、より大きなセルが必要となる。これにより、セルを構築する資本コストが増大するが、動作コストはより安価になる。所与の分極曲線に対し、より低い電圧での動作は、一般に、より低効率となるが、より小さいセルを必要とし（出力密度がより高いため）、したがって、資本コストはより安くなるが、動作コストはより高くなる。分極曲線の縦方向の位置（vertical position）をより高くすることが有利である（すなわち、より低い電圧で、より高い電流密度を達成する）。曲線の垂直位置は、物質の数量と、白金担持を含む動作ファクタによって、大きく影響される。より多くの白金がより良好であるが、白金の量を増大することは、コストに大きく寄与する。他の動作パラメータには、温度、ガスの組成、および気体の使用法が含まれ、これらは全て、PEMFCのコストと信頼性に影響を与える。MEAを設計する目的は、分極曲線の垂直位置（すなわち性能）を最大にし、一方、物質の成分のコスト、資本コスト、および動作コストを最小限に抑えることである。

10

## 【0230】

分極曲線の形状とMEAの構造との間の関係は、よく理解されており、図17に示したように、様々な領域に分割することができる。これらの領域は、PEMFC MEAの動作の速度論（kinetic）、電気抵抗（ohme）、および輸送により制限される領域を備える。

## 【0231】

速度論的領域では、性能は、主に、運動性能、すなわち触媒の反応性によって示される。触媒がより活性すると、所与の電流密度におけるセルの電圧は、より高くなる。触媒の活性は、活性サイトの構造と数によって示される。

20

## 【0232】

電気抵抗領域では、性能は、主に、イオンと電子の輸送によって示される。したがって、より良好な性能は、電気導電性のための高度に導電性のカーボン粒子と、電極触媒の触媒活性部位をPEMに接続するプロトン伝達ポリマーの良好なネットワークとの間の良好な関係によって示される。

30

## 【0233】

輸送領域では、性能は、主に、電極触媒の活性部位へ、または電極触媒の活性部位からの、ガス化学種の拡散によって示される。より良好な性能は、2極プレートのガス分布マニホールドからガス拡散層と電極を通る、ガスの適切な細孔を通る迅速な拡散によって、明らかである。

30

## 【0234】

この説明から、物質と、これらの物質を備える層の構造とが、PEMFCシステムの性能とコストに対し、非常に大きな影響を与えることが明らかである。

この領域の主な目的の1つは、Ptの使用を増大して、最低の可能なPt担持で、最高の性能を有するようにすることである。これは、カーボン担体上にPtを担持することと、MEAの電極層にカーボン担体電極触媒を装填することの両方に基づいて、いくつかの異なる方式で達成することができる。上述したように、燃料電池の動作条件に応じて、性能とPtの使用法（したがってコスト）について、微妙な兼合いが存在する。

40

## 【0235】

改善されたPtの使用法から得られた純粋な運動の向上により、例えば、最高で0.35 A/cm<sup>2</sup>の変化が起きる。したがって、目的が、0.35 A/cm<sup>2</sup>より低い電流密度、または0.75 Vより高い電圧の条件下で、燃料電池を動作することである場合、運動の向上は、十分である。しかし、異なる条件下での動作に対しては、すなわち、0.75 Vより低い電圧と0.35 A/cm<sup>2</sup>より大きい電流密度では、運動の向上は、層構造と物質の改善に対して与える影響はより著しくはないが、その理由は、これは、オーム特性と輸送特性によって左右される領域だからである。したがって、層構造の改善により、これらの条件下では、図18に示した分極曲線を得ることができる。この改善の重要性は、図18にも示した出力曲線によって増強される。

50

## 【0236】

この背景は、電極触媒の Pt 含量と電極層の厚さおよび構造との両方を変化させることによって、白金の使用法を最適化する方法を理解するのに重要である。この点について、以下のように説明することができる。図 19 は、活性物質 A、B、および C の 3 つの層を示し、これらの層は、ガス拡散層またはイオン導電膜など、担体上に付着した電極触媒層とすることができる。C の上の 20 w. % Pt など、同一のカーボンへの Pt の担持を用いることによって、B の  $\text{mg Pt} / \text{cm}^2$  において測定された Pt の総重量担持量は、A を 2 倍にし、C は、A の担持量の 3 倍になる。3 つの層のそれぞれに対して測定した分極曲線は、速度論領域のもの（すなわち低い電流または出力密度における）に非常に類似して見える可能性があるが、異なる層の厚さの結果として、同じ構造を想定しても、オームおよび輸送の限定領域では、かなり異なる可能性が高い。代替の手法として、層 B に対して、最後の例で記述したのと同じ担持量 ( $\text{mg Pt} / \text{cm}^2$ ) は、C 上の 40 % Pt と、半分の厚さの層（すなわち A）を使用することによって、達成することができる。C 上の 40 % Pt に対し、C 上の 20 % Pt と同じ Pt の使用法を想定すると（すなわち、電極触媒の同じ運動性能）、より高い電流密度と出力密度における性能は、C 層上の 40 % Pt に対して、より優れていることが予想される（他は同じである）。したがって、より高い Pt 質量担持における Pt の使用法を最適化し、同時に層の厚さを最適化することが、明らかに重要である。

10

20

30

## 【0237】

代表的な電極触媒層は、純粋な Pt ブラック（例えば、DMFC および電気化学センサの応用）から、C 上に 1 重量 % の Pt など、非常に低いカーボン上における Pt 搅拌（例えば、電気化学センサに対する）にわたる組成を有し得る。通常の層の厚さは、1 ~ 100 マイクロメートルで変化することができる。

20

30

## 【0238】

この兼合いの例を、図 20 と図 21 を比較することによって示す。図 20 では、分極曲線は、陰極における  $0.2 \text{ mg Pt} / \text{cm}^2$  の Pt の層厚（laid down）を有するカーボン上における 20 重量 % Pt からなる陰極層のものである。図 21 では、 $0.1 \text{ mg Pt} / \text{cm}^2$  の層厚を有するカーボン上における 5 wt. % Pt が使用された。後者の搅拌は、従来通り製造された電極触媒と比較して、分極曲線によって示された性能を達成するには、非常に低い搅拌である。これらの測定は、NAFION（登録商標）112 膜を使用して、50 °C の H<sub>2</sub> と空気を使用する大気圧ガスで行われた。

30

## 【0239】

より高い電流密度における性能に対する関係する影響は、Pt を搅拌するために使用するカーボンの細孔構造である。これは、オーム特性と輸送特性に対する劇的な影響を有する。本発明のこの態様を図 22 に示す。この図は、同じ Pt 搅拌量、同じ層の厚さ、および同じ測定条件を有するが、異なるカーボン担体物質を有する、2 つの触媒粉末に対する、酸素と空気の分極曲線の差を示す。性能の向上は、酸素と空気ガスにおける電位のより小さな差によって測定される（すなわち、より小さい数がよりよい）。したがって、プロットからわかるように、SHAWINGAN BLACK である代替のカーボン担体は、VULCAN（登録商標）XC-72 より良好である。

40

## 【0240】

複雑な多成分、電極触媒を含んでいる複合体粒子、カーボン、疎水性ポリマー、プロトン伝達ポリマー、および他の構成要素を生成する本発明による噴霧方法の使用については、従来の技術では開示されていない。本発明は、燃料電池の応用において、MEA を製造するのに有用な複雑な組成を有する粒子を生成する、噴霧変換の使用法に関する。

40

## 【0241】

上記で議論したように、MEA は、微粒子（カーボン上で搅拌された金属と電気導電性のカーボン粉末とからなる電極触媒）と、コロイド物質（NAFION（登録商標）を含んでいる液体）およびポリマー物質（様々な液体の PTFE 懸濁液）の懸濁液とから、最もしばしば構築される。MEA の設計者が選択しなければならない物質のこの現在のパレットは、非常に限定されている。これらの物質を様々な方式で組み合わせて、上記で概述し

50

た問題に対処する特性を有するMEAの製造を可能にする、他の開始物質を有することが、非常に有利である。

#### 【0242】

図23は、本発明により製造することができる微粒子組成構造を示す図である。構造は、ポリマーマトリックスに分散した電極触媒粒子を含む。電極触媒粒子の二次構造は、ミクロンサイズである。一方、一次カーボン担体粒子は、粒径が数十から数百ナノメートルであり、貴金属のクラスタでデコレート(修飾)されている。ポリマーは、粒子中に分散する。

#### 【0243】

概念的に理想的な層(陰極)を図24に示す。理想的な解決法は、いくつかの特徴を提供しなければならない。前記特徴としては、電子の輸送を可能にすること、ガス拡散層からの導電性カーボン粒子の接続経路(貴金属に対する担体)；水素イオンを電極触媒部位へ輸送することを可能にすること、プロトン伝達ポリマー(例えばNAFION(登録商標))の接続経路；水が逃げることを可能にすることにより、触媒部位で生成された水が溢れることを回避する疎水性通路；プロトンを容易に反応部位に輸送することを可能にする、プロトン伝達ポリマーに暴露された電極触媒金属；酸素気体をガス拡散装置から電極の全ての位置に輸送することを可能にする、十分に大きい細孔；および、酸素をより短い距離で反応部位に輸送することを可能にする、電極触媒の凝集体におけるより微細なスケールの空隙などがある。この理想的な状況を達成する既存の試行は、加工粒子が不足していること、および使用可能な物質の種類と従来の物質から誘導される構造の種類とに依存して印刷プロセスが制限されることによって妨げられる。10  
20

#### 【0244】

以上、層構造についての各種堆積方法について説明した。MEA構造の活性層についての好ましい堆積法は、触媒粒子および疎水性構成要素の構造および形態によって決まる。約25μmより小さい粒径の場合にはシリングによる分配がより適切であるが、約25μmを超える粒子の場合には、スクリーン印刷またはワイヤコーダを用いるコーティングがより適切であると考えられる。30

#### 【0245】

選択される堆積法が、使用し得る流動可能媒体の成分を決定する。例えばイソプロパノールは、その低粘度および高蒸気圧のためにシリング分配に適さない。シリング分配に適した製剤例は、金属酸化物触媒をTEFLON粉末と重量比5:1で混合し、-テルピネオールに分散させたものがある。得られる活性層は、20重量%~40重量%固体から構成される。同様に、スクリーン印刷用の製剤は、炭素上に担持されポリマー修飾炭素と混合した金属酸化物であって、次にイソプロパノールに分散させたものを含む。この製剤の担持量は、10重量%~40重量%で変動させることができる。30

#### 【0246】

層厚は、流動可能媒体中の活性材料の固体担持量ならびに堆積時の描画速度を制御することで制御することができる。広範囲の厚さを有する層を堆積することができる。図25には、固体担持量の関数としての平均層厚ならびにシリング分配法を用いて堆積した層のいくつかのSEM顕微鏡写真を示してある。層厚が大きくなるに連れて、その層における固体の総担持量は直線的に増加する。層組成における勾配は、インク組成、描画速度および堆積する下位層の数を制御することによっても形成することができる。40

#### 【0247】

電極の動力学は電極触媒の分散および組成によって制御されるが、動力装置(power device)における電極の抵抗および輸送の限界が、主として層の厚さ、組成および有孔性によって生じる。層厚は、その層における粉末の重量担持量を変え、堆積法を変えることで制御することができる。次に、層の堆積法および組成が、層の有孔性および触媒層の接近可能性を決定する。例えば、図26(a)にはシリング分配によって堆積した厚さ60μmの層を示してあり、図26(b)にはスクリーン印刷によって形成した厚さ60μmの層を示してある。2mg/cm<sup>2</sup>活性層という少量から20mg/cm<sup>2</sup>およ50

びそれ以上の活性層担持量が、この手法によって可能となる。

【0248】

この動力装置によって得られるエネルギー密度は、動力装置の異なる層の体積によって決まり、従って各種層の厚さによって決まる。用いる層が薄いほど、動力装置から高い体積密度が得られる。

【0249】

輸送プロセスを制御するための電極触媒粉末および他の疎水性粉末を含むインクの製剤を、印刷銀電流コレクタの表面にその材料の薄層を形成することを目的として製造および堆積した。層厚は、1粒子層厚程度の小さいものとすることができます。

【0250】

至適な構造 - 性能相関を迅速に決定することができることから、完全ガス拡散電極を、前述の手法を用いて構築することができる。印刷ガス拡散電極の断面図を図27に示してある。このガス拡散電極は、銀電流コレクタが印刷された多孔質ガス拡散層から構成される。電流コレクタ（図27で明るい方の領域）は、 $40\text{ }\mu\text{m}$ の線、高さ $15\text{ }\mu\text{m}$ および間隔 $300\text{ }\mu\text{m}$ という寸法を有する。電流コレクタ / ガス拡散層上に堆積した活性層は、ガスの化学的変換を触媒する材料および層の疎水性を制御する材料から構成される。その層は約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0251】

一連の異なる質量担持量での直接描画シリジ分配（direct write syringe dispense）を用いて、他の活性層を堆積した。 $5\text{ mg/cm}^2$  および  $12\text{ mg/cm}^2$  空気という異なる直接描画質量担持量は、同様の性能を有し、従来の方法で堆積される $20\text{ mg/cm}^2$  層と比較して低い性能を有する。それは、存在する活性材料の質量が低いことに基づいて予想されるものと考えられる。しかしながら空气中では、 $5\text{ mg/cm}^2$  直接描画層は、その層構造が改善された輸送および触媒利用特性を有することから、4倍多い材料で従来法にて堆積した層と比較して、空气中での性能はごくわずかに低いだけである。したがって空气中では、これら2層の性能は同等である。

【0252】

酸素と空気との間での電気化学的性能の差（効果的には、酸素濃度依存性測定）は、層の拡散特性に関する情報を明らかにするものである。図28における差のプロットは、その差を明らかにするものであり、直接描画堆積によって形成される層の層特性が改善されていることを示している。

【0253】

MEAは、現在、PtおよびPt合金など、導電性カーボンが担持する貴金属組成の粒子から製造される。この物質は、上記で概述した理想化した構造を形成することを試行するために、複雑なMEA製造レシピにより、様々な他の物質と組み合わされなければならない。しかし、これらの粒子の特性は、単に、最適な構造の簡単な製造を可能にするものではない。

【0254】

以下を含む複雑な粒子構造を使用可能であることは非常に有利である。

- ・凝集化したPt / C
- ・PCP - Pt / C (PCP = プロトン伝達ポリマー)
- ・PTFE - Pt / C (PTFE = ポリテトラフルオロエチレンポリマー)
- ・PCP - PTFE - Pt / C
- ・Pt / C (プロトン伝達および電気導電性ポリマー)

以上の粒子構造の例を、図29～図31に示す。PTFE - Pt / C（疎水性ポリマー）ポリマー修飾粒子は、以下の利点を提供する。疎水性物質が既に粉末に組み込まれており、後に混合する必要はなく、疎水性の一様性に対するより良好な制御を可能にしている。このポリマーを有する構造に対して上述した同じ利点も見つけられる。PCP - Pt / C（プロトン伝達ポリマー）ポリマー修飾粒子は、上述した利点に加えて、以下の利点を提供する。PCPは、プロトンを反応部位に輸送するポリマーと反応部位の密接な接触を提

10

20

30

40

50

供する二次構造に組み込まれている。P T F E - P C P - P t / C ポリマー修飾粒子は、上述した全ての物質の利点を組み合わせ、単一の物質により電極を製造する可能性を提供する。最後に、P C P と P T F E の機能は、電子とプロトンの両方の導体であるポリマーを使用することにより、1つに組み合わせることができる。

#### 【 0 2 5 5 】

ポリマー修飾粒子は、液体に溶解し、懸濁した粒子の材料から開始する噴霧変換によって生成される。液体は、小滴を形成するように、霧化され、小滴は、次いで、熱処理されて、最終的な粒子構造を形成する。高品質の P t / C 粒子を予め形成し、それらを、他の望ましい成分と共に液体に懸濁させ、次いで、噴霧処理をして、微細物質を形成することができる。

10

#### 【 0 2 5 6 】

例えば、炭素を含むポリマー修飾粒子を本発明に従って形成することができる。原料の炭素材料は、各種の初期疎水度を有することができる。例えば、SHAWINIGAN BLACK (登録商標) (Chevron Chemical Co., Houston, TX)などのアセチレンブラック類は、VULCAN (登録商標) XC-72 (Cabot Corp., Alpharetta, GA)などのファーネスブラックより疎水性が高い。疎水性材料(例: TFEフルオロカーボンポリマー)の体積重量比は、5:95~95:5で変動することができる。

#### 【 0 2 5 7 】

上記のように勾配疎水性層は、活性炭などの未修飾炭素材料またはカーボン担体上に分散した活性種を含むものなどの電極触媒を含むことができる。総層厚 5 μm ~ 1 mm またはそれ以上について、各個々の層が平均層厚 5 μm ~ 200 μm を有する勾配疎水性層を本発明に従って形成することができる。

20

#### 【 0 2 5 8 】

勾配疎水性層が单一の下位層からなり、その層が電極触媒層とガス拡散層との間に設けられている場合、その層の疎水性は、ガス拡散層や電極触媒層の疎水性とかなり異なる。例えば、電極触媒層が 5 重量 % の TFE フルオロカーボンポリマーを含有し、ガス拡散層が純粋な TFE フルオロカーボンポリマーである場合、勾配疎水性層は、少なくとも 25 重量 % であって、95 重量 % 未満の TFE フルオロカーボンポリマーを含むものと考えられる。別の例では、電極触媒層が 20 重量 % の TFE フルオロカーボンポリマーを含み、ガス拡散層が 35 重量 % の TFE フルオロカーボンポリマーを含む場合、勾配疎水性層は、25 重量 % ~ 95 重量 % の範囲のいずれかの TFE フルオロカーボンポリマー含有量を有するものと考えられる。

30

#### 【 0 2 5 9 】

電池およびセンサーなどの液体電解質を用いる用途では、勾配疎水性層は複数の下位層からなることができる。最も高い疎水性を有する下位層は、ガス拡散層のインターフェース層であり、最も低い疎水性の層は電極触媒層のインターフェース層であると考えられる。例えば、電極触媒層が 10 重量 % の TFE フルオロカーボンポリマーを含み、勾配疎水性層が 3 つの下位層からなる場合、電極触媒層のインターフェース層となる下位層は、少なくとも 25 重量 % 以上の TFE フルオロカーボンポリマーを有し、中間下位層は 30 重量 % 以上の TFE フルオロカーボンポリマーを有し、ガス拡散電極のインターフェース層となる下位層は、少なくとも 35 重量 % 以上の TFE フルオロカーボンポリマーを有するものと考えられる。

40

#### 【 0 2 6 0 】

勾配疎水性層は、炭素布または炭素紙などの巨視的ガス分布層と組み合わされて、微視的ガス拡散層として作用し得る。ある実施形態では、電極触媒層が TFE フルオロカーボンポリマーを含有せず、プロトン伝導材料を含有し、かつガス分布層が親水特性を有する炭素布もしくは炭素紙である場合、勾配疎水性層はガス分布層に向かって TFE フルオロカーボンポリマーの含有量が上昇もしくは下降するいくつかの下位層からなることができる。

50

## 【0261】

例えば、電極触媒層がプロトン伝導材料を含み、炭素布もしくは炭素紙をガス分布層用に用いるP E M膜電極アセンブリでは、勾配疎水性層は、35重量%のT F Eフルオロカーボンポリマーおよび65重量%のカーボンブラックを有する単一の下位層からなり得る。あるいは、前記勾配疎水性層はいくつかの下位層を有することができ、それらの下位層においてT F Eフルオロカーボンポリマー含有量が最も低い層が電極触媒層と界接し、T F Eフルオロカーボンポリマー含有量が最も高い層がガス分布層と界接する。

## 【0262】

別の実施形態では、直接メタノール燃料電池（D M F C）において勾配疎水性層は、疎水性が最も低い下位層が陰極側でガス分布層と界接し、疎水性が最も高い層が電極触媒と界接する、いくつかの下位層からなることができるか、あるいは5～95重量%T F Eフルオロカーボンポリマー濃度を有する単一の層からなることができる。

10

## 【0263】

ある実施形態では勾配疎水性層を、電気化学装置の電流コレクタと組み合わせて、特定の用途に調整された親水性／疎水性特性を有するガス分布層として作用させることができる。

## 【0264】

勾配疎水性層の究極の目的は、湿度制御のための電極設計の解決法を提供することにある。触媒層とガス拡散層との間の中間層内で生じる疎水性勾配によって、水の毛管凝縮がその長さ内で起こり得る条件が可能となる。そのような条件は、ガス拡散電極を介した水輸送ならびに毛管凝縮を受けない酸素その他のガス種の輸送における速度差を生じる。

20

## 【0265】

本発明は、スーパーコンデンサ（super capacitors）の作製にも利用可能である。電池の寿命に対する主な制約は、電池のエネルギー蓄積が、高出力のバーストによって消費されるという、ピーク出力用件である。この問題を解決する1つの手法は、電池が、低出力用件に対処し、スーパーキャパシタが、短い継続時間のピーク出力パルスを提供することができる、別々のエネルギー蓄積ユニットと電源ユニットを提供することである。

## 【0266】

スーパーキャパシタは、電極／電解質の界面の電気化学2重層内にエネルギーを蓄積するタイプのキャパシタである。スーパーキャパシタは、従来の電池よりはるかに高い出力密度を有し、かつ、重量と体積について、はるかにより多くのエネルギーを蓄積することができ、また、そのエネルギーを高い放電率で、または通常のキャパシタより長い期間にわたって送達することもできる。電池と組み合わせて使用した場合、高い電流を伴う高度に効率的なエネルギー源となることができる。スーパーキャパシタが、従来の電池に対して有する利点のいくつかは、次の通りである。すなわち、ほとんど無制限に充電および放電することができること、放電率が高いこと、および高い放電電流を提供可能であることがある。

30

## 【0267】

スーパーキャパシタは、本質的にはエレクトリックダブルレイヤキャパシタ（E D L C）であり、電解質が導体物質と接触したときに生じる電荷の分離を用いる。外部出力源によって生じる電極における電子の蓄積または消耗は、電解質のイオン化学種によって相殺される。これらのシステムにおける電荷の分離は、分子の大きさのオーダーにないので、結果的に生じる単位面積あたりのキャパシタンスは大きい。質量または電荷の移動は界面を横切っては行われず、したがって、電池に対するスーパーキャパシタの利点は、何百万というサイクルを送達し、かつ、高い電流ドレインとサイクリング効率を維持することができるということである。しかし、2重層キャパシタの制約は、水性電解質では1V、有機電解質では2.5Vに制限される、セルの低い電圧である。高表面積電極により、より高いキャパシタンスが得られる。さらに高度に多孔質の電極は、より大きな内部の有効表面積を提供する。したがって、カーボンは、高表面積で、コストが安く、容易に入手可能なの

40

50

で、電極として使用される一般的な物質である。

【0268】

RuO<sub>2</sub> およびIrO<sub>2</sub>などの金属酸化物は、電極の潜在的な候補として研究された。RuO<sub>2</sub> のサイクルボルタモグラムは、この金属酸化物で生じる一連の酸化還元反応のために、通常のキャパシタのようにほぼ矩形である。750 F / g 程度に高い特定のキャパシタが、低温で作成された RuO<sub>2</sub> について報告された。しかし、これらの電極のコストは、これらの電極が市場で迅速に成長するには、制限ファクタであった。スーパーキャパシタの電解質は、水性の酸または有機電解質とすることができます。有機電解質の利点は、より高い電圧が達成可能であることである。水性電解質の提供する電圧はより小さいが、より安価で、より高いコンダクタンスを有する。

10

【0269】

本発明によるスーパーキャパシタの電極は、高表面積のカーボン上に分散した RuO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (水酸化ルテニウム水和物 (hydrorous ruthenium hydroxide)) である。50 : 50 Pt - Ru / カーボンブラック触媒の水和ルテニウム酸化物相は、直接メタノール燃料電池のメタノール電気酸化と、改質ガスを燃料として使用するプロトン交換膜燃料電池の水素酸化の役割を担う。

【0270】

スーパーキャパシタ物質は、電解質、セパレータ、および電極間の接着層として作用する、プロトン伝達ポリマー膜 (NAFION (登録商標) 117など) の上の印刷層として製造することができる。スーパーキャパシタの特性は、電池の高いピーク出力に必要な特性に整合するように調整される。その結果、スーパーキャパシタは、体積が小さく、有効出力密度が高い、ハイブリッド電源装置内に一体化するのに適切に形成される。

20

【0271】

(実施例)

以上の記述と以下の実施例は、いくつかの物質を、その物質の例証のために商品名を使用することによって参照している。しかし、本発明の実施形態は、そのような特定の物質を使用することに限定されるものではない。

【0272】

例えば、TEFLON (登録商標) (デュポン社 (E.I.duPont de Nemours) [米国デラウェア州ウィルミントン (Wilmington) 所在]) は、疎水性ポリマー、より具体的には、テトラフルオロエチレン (TFE) フルオロカーボンポリマーを指す。NAFION (登録商標) (デュポン社 (E.I.duPont de Nemours) [米国デラウェア州ウィルミントン (Wilmington) 所在]) は、疎水性プロトン伝達ポリマーを指し、具体的には、スルホン化パフルオロハイドロカーボンポリマーを指す。

30

【0273】

また、本記載および実施例は、商品名を参照することによって、様々な形態のカーボンを参照する。これらのカーボン担体の一般的な特性を、表2に列挙する。SHAWINIGAN BLACK (登録商標) は、シェブロンケミカル社 (Chevron Chemical Co.) [米国テキサス州ヒューストン (Houston) 所在] から入手可能なアセチレンブラックである。VULCAN (登録商標) XC-72 は、カボット社 (Cabot Corp.) [米国ジョージア州アルファレッタ (Alpharetta) 所在] から入手可能なファーネスブラックであり、グラファイトの形態で入手可能である。ノリット (NORIT) SA-3 は、やはりカボット社 (Cabot Corp.) [米国ジョージア州アルファレッタ (Alpharetta) 所在] から入手可能な活性カーボンである。PWA は、カルゴンカーボン社 (Calgon Carbon Corp.) [米国ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh) 所在] から入手可能な活性カーボンである。BLACK PEARLS (登録商標) は、カボット社 (Cabot Corp.) [米国ジョージア州アルファレッタ (Alpharetta) 所在] から入手可能であり、KETJENBLACK (登録商標) (登録商標) は、アクゾノ

40

50

ベル (A k z o N o b e l) [オランダ、アーメルスフォルト (A m e r s f o o r t) 所在] から入手可能である。

【表2】

表2. 触媒支持体として使用されるカーボンブラック

カーボン源	粒径 (マイクロメーター)	BET表面積 (m <sup>2</sup> /g)
SHAWINIGAN BLACK(R)	0.055	80
VULCAN(R) XC-72	0.039	240
グラファイト化 VULCAN(R) XC-72	0.5*	100*
ノリット SA-3	22	700
PWA	22	820
BLACKPEARLS (R)	0.4*	1400*
KETJENBLACK (R)	0.4*	1400*

\*これらの値は概略値

10

20

30

40

50

【0274】

グラホ1300 (G R A F O 1 3 0 0) とグラホ1322 (G R A F O 1 3 2 2) は、それぞれ20重量%および22重量%のカーボンを含む水性分散であり、フックス・ルブリカント (F u c h s L u b r i c a n t) [米国イリノイ州ハーヴィー (H a r v e y) 所在] から入手可能である。G F A F O 懸濁液は、これらのカーボン分散の長期安定性を助けるために、同じセルロースをベースとする結合剤システムを使用した。この結合剤は、約300°Cで分解し、長い貯蔵安定性を有する。G F A F O 1 3 0 0 は、S H A W I N I G A N B L A C K (登録商標) の分散であり、グラホ1322は、V U L C A N (登録商標) XC-72の分散である。

【0275】

これらのG F A F O 分散は、わずかにアルカリ性であり、pHは約9である。結合剤の性質のために、pH約6以上でのみ安定である。これは、P t (N H<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (N O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を白金前駆体として使用してP t / C電極触媒を作成するとき、溶解した塩が、中性のpHを有するので、問題ではなかった。

【0276】

1. M n O<sub>x</sub> / C 担持電極触媒粒子

M n O<sub>x</sub> / C複合体電極触媒の実施例の2つのグループが、初めに、本発明により準備された。第1グループは、5重量%の前駆体濃度におけるK M n O<sub>4</sub>、硝酸マンガン、またはそれら双方とG R A F O 1 3 0 0との超音波エアロゾル生成により調製された。該エアロゾルをホットウォールリアクター(管状炉)において200°C ~ 400°Cの範囲の反応温度で加熱した。第2グループは、噴霧ノズルを用いて、噴霧乾燥機において149°C ~ 315°Cの範囲の温度で加熱されたK M n O<sub>4</sub>およびG R A F O 1 3 0 0からエアロゾルを生成することによって調製された。全ての実施例でキャリアガスとして空気を使用した。

【0277】

水性分散は、陰イオン界面活性剤も含む。陰イオン界面活性剤 (T R I T O N (登録商標) X - 4 0 5、シグマ - オルドリッヂ (S i g m a - A l d r i c h) [米国ミズーリ州セントルイス (S t . L o u i s) 所在]) の追加量が、実施例のいくつかに追加された。T R I T O N (登録商標) X - 4 0 5は、水に融解したポリオキシエチレン (40) - イソオクチルフェニルエーテルの70重量%溶液である。G F A F O 1 3 0 0は、水に懸濁しており、以前に水に融解したM n前駆体が、攪拌しながら、ゆっくりカーボン懸濁液に追加される。界面活性剤は、M n前駆体の前にカーボン懸濁液に追加され、M n前駆体が追加されたとき、沈殿を低減する。全ての実施例の反応温度は、約400°Cより低く維持されるが、その理由は、高過ぎる温度(例えば約600°Cを超える)は、空気がキャリアガスとして使用されたとき、カーボンをバーンオフすることがあるからであ

る。

【0278】

より具体的には、噴霧ノズル生成（表4）のために、 $MnO_x / C$ 粉末のバッチが、以下の方式で、噴霧乾燥装置に調製された。35.6 kg (78.31 b s) のカーボンペーストが、バッティング管に追加された。次いで、65 kg (1431 b s) の脱イオン水が、カーボンペーストに追加され、完全に混合された。0.13 kg (0.2861 b s) の非イオン性界面活性剤が、混合物に追加され、混合物は、約10分間攪拌された。別の管では、2.27 kg (51 b s) の過マンガン酸カリウム (potassium permanganate) が、65 kg (1431 b s) の脱イオン水に融解された。溶液は、 $KMnO_4$  が融解するように、20分間混合された。次いで、 $KMnO_4$  溶液は、カーボンペーストにゆっくり追加された。  
10

【0279】

超音波により生成された粒子は、球状の形状を有し、粒子の粒径は、約0.3  $\mu m$  と10  $\mu m$  の間で変動する。担体相は、第一級カーボン粒子からなる。透過型電子顕微鏡法 (TEM) は、担体相が、多孔質構造を有することを示した。

【0280】

噴霧乾燥粉末では、二次粒子は、より大きく、最高で20  $\mu m$  の直径を有するが、該粉末は、約5  $\mu m$  の平均粒径を有する。二次粒子の相違は、2つのエアロゾル生成手法に典型的な小滴の粒径に関係する。

【0281】

BET室素吸収法を使用して、超音波と噴霧ノズルによって生成された電極触媒粉末の表面積と空隙率を測定した。結果は、変換温度が表面積に影響することをしめした。400 °Cで変換されたサンプルは93  $m^2 / g$  の表面積を有し、一方、350 °Cで変換されたサンプルは37  $m^2 / g$  の表面積を有した。しかし、さらに300 °Cおよび250 °Cまで温度を下げるとき、触媒表面積は、著しく減少しなかった。  
20

【0282】

界面活性剤の存在が、表面積に影響を与える。同一の変換温度において、前駆体溶液に付加的な量の界面活性剤を有するサンプル（実施例29B）は、付加的な界面活性剤を有さない同じ粉末（実施例19B）より、40% 小さい表面積を有する。

【0283】

したがって、選択したエアロゾル生成方法は、主に、粒径の分布に影響を与えるが、一方、変換温度は、主に、 $MnO_x / C$ 粒子の表面積に影響を与える。しかし、300 °Cより低い温度での表面積に対する変換温度の効果は、最小限である。準備条件の関数として、触媒の細孔粒径分布には、著しい変化は観測されなかった。全ての噴霧ノズル生成サンプルに対して、平均細孔粒径は、20ナノメートルのオーダであり、これは、有意なミクロ空隙率のない二次カーボン担体相を示す。  
30

【0284】

また、XPS分析（X線光電子分光法）も、これらの $MnO_x / C$ 粉末に対して実施された。XPS分析は、電子触媒の表面組成とMnの酸化状態に関する情報を提供する。XPSデータは、異なる前駆体の製剤により、電極触媒における異なる $MnO_x$ 表面種が生じ、よって異なる触媒活性を生じることを示した。前駆体として $KMnO_4$ を用いて、Mn (IV) に近い平均酸化状態を得た。これはサンプルの電極触媒活性にとっておそらく最も有益である。  
40

【0285】

XPSデータはまた、噴霧変換温度は、触媒粉末の界面活性剤の存在に影響を与えることも示した。残った界面活性剤は、活性 $MnO_x$ 化学種の上またはカーボン表面上に付着するので、サンプルの触媒活性に潜在的に影響を及ぼすことがある。したがって、界面活性剤の最終的な負の効果を最小限に抑えるために、より高い変換温度（例えば、300 °C ~ 400 °C）を使用するか、または、噴霧溶液における界面活性剤の存在を最小限に抑えるべきである。平均 $MnO_x$ 粒子（クラスタ）サイズを各サンプルについて概算した。  
50

概算平均粒子サイズは 2 ナノメートルから 40 ナノメートルの間で変動した。XPS モデリングデータは、カーボン担体表面積全体にわたる MnO<sub>x</sub> の均一な堆積を示した。

#### 【0286】

##### 2. NiCO<sub>x</sub> 二官能性電極触媒

酸素の還元 / 放出による二官能性電極触媒は複雑な電気化学触媒システムである。酸素放出と酸素の電気還元はともに非可逆反応である事実に基づき、これらの電極触媒は少なくとも 2 つの異なる種類の触媒活性中心を所有しなければならない。いくつかの可能性のある化学物質の中から、混合酸化物システム NiO : CoO (1 : 2) を評価のために選んだ。これは最も複雑でない二官能性電極触媒であって、かつ例外的な活性と十分なサイクル寿命を示すものである。

#### 【0287】

実施例の触媒は超音波エアロゾル生成器を用いて調製した。触媒を製造するために使用する前駆体溶液は Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (硝酸ニッケル) および Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (硝酸コバルト) で、NiO : CoO の比は 1 : 2 とした。

#### 【0288】

カーボン担体上の触媒をグラホ 1300 分散物と共にニッケルおよびコバルトの前駆体を使用して調製した。カーボン上に 10 ~ 20 重量 % の NiO - CoO を調製するためにグラホ 1300 溶液を水で薄め、酸化ニッケルおよび酸化コバルト前駆体と、溶液中の固形分が 5 重量 % となるように混合した。これらの前駆体溶液を 300 °C または 400 °C で処理して担持された触媒粒子を生成した。

#### 【0289】

自己担持触媒には脱イオン水で稀釈した同じニッケルおよびコバルト前駆体を使用した。これらの溶液を次いでトランスデューサを用いて超音波発生させ、400 °C ~ 600 °C の範囲の温度で処理した。

#### 【0290】

触媒の導電性を向上させるために、一部の触媒粒子に銀相 (Ag) を導入した。銀はまた触媒处方において促進剤として働くことが知られている。触媒处方の銀含有量は 1 ~ 80 重量 % で変化させた。

#### 【0291】

電極を、自己担持二官能性触媒と、カーボンブラック上に担持した電極触媒と、旧来の沈殿手順で作った標準触媒で調製した。試験した電極の分極曲線は、本発明によって調製した自己担持電極触媒が酸素還元において最も有利な性能を有することを示した。同じ電極触媒の優位性は、図 54 に示されたように、酸素放出反応においても明白である。この場合、本発明の NiO : CoO 電極触媒は最も低い陽極電位で酸素分子を放出させる。

#### 【0292】

酸素還元反応および酸素放出反応両方における、本発明の NiO : CoO 電極触媒の優れた性能によって、この触媒で作った電極の動電気効率が最も高く、10 ~ 20 mA / cm<sup>2</sup> の予想動作電流密度範囲において 65 % から 62 % の間である。55 % を超える動電気効率は実用的であり、商用電池システムでは電極の動電気効率は通常 60 % を超えないでの、これは非常に有望である。

#### 【0293】

上述したように一部の触媒には Ag を組み込んだ。Ag 含有量は 1 重量 % ~ 80 重量 % で変化させ、前駆体溶液は 800 °C で噴霧乾燥した。触媒粒子の BET 表面積は、Ag を含まない場合の 2.9 m<sup>2</sup> / g から 80 wt % Ag の場合の約 2 m<sup>2</sup> / g に大幅に低下した。

#### 【0294】

反応温度を上昇させるにつれ、窒素吸着法で測定した粒子の表面積は減少することも観測された。電気化学的な性能も、表面積の減少する方向へ減少する。表面積が大きいことは触媒部位の露出が多く、したがって触媒がより良い性能であることを意味する。

#### 【0295】

10

20

30

40

50

前述の実施例は自己担持酸化ニッケルコバルト触媒が本発明の噴霧加工技術によって製造可能であることを実証している。触媒は良好な触媒活性を示した。大きな表面積とニッケルとコバルトの混合酸化物相の存在が優れた触媒性能を与える。二官能性空気電極の短いサイクル寿命は酸素放出中の電極の腐蝕によるものである。ガス拡散層が酸化的に腐蝕されることを考慮すれば、カーボン材料をもっと酸化に抵抗力のあるカーボンと置き換える可能性がある。高結晶質のグラファイトはカーボンブラックよりも酸化に対して抵抗力があるので、ガス拡散層に用いたテフロン処理アセチレンブラック（35重量%）をテフロン処理グラファイト粉末に置き換えることができる。他の修正は純粋のT E F R O N（登録商標）シートなど異なるガス拡散層を用いて電極から完全にカーボンを省くことであろう。

10

## 【0296】

3. 金属 - カーボン担持電極触媒粒子

カーボン担体上に分散された金属用いた本発明による他の実施例を調製した。第1組の粉末バッチの実施例は、 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$  または  $H_2Pt(OH)_6$  溶液中に分散された炭素を含む前駆体組成物の超音波生成により調製した。生じたエアロゾルは空気または窒素のいずれか内で搬送され、管状路反応器内で  $200^{\circ}C \sim 700^{\circ}C$  の範囲の温度で加熱した。これらの実施例のすべてについては、炭素供給源として G R A F O 1300 を用いて調製した。

## 【0297】

生じた二次カーボン粒子はほぼ球状であり、粒径は  $1 \sim 2 \mu m$  の間で変動していた。二次粒子（担持相）は、様々な粒径を有する Pt 粒子と、そこに分散した粒子クラスタを伴った直径約 30 ナノメートルの一次カーボン粒子を有した。二次電極触媒粒子は高度に多孔質の構造を有する。

20

## 【0298】

B E T 室素吸着法を用いて本発明による超音波生成 Pt / C 触媒粉末の表面積を分析した。変換温度とキャリアガス組成の両方が触媒の表面積に影響を与えた。空気をキャリアガスとして使用するとき、表面積は変換温度  $200^{\circ}C$  ( $22 m^2/g$ ) に比べて  $300^{\circ}C$  ( $89 m^2/g$ ) でより大きい。しかし、変換温度をさらに  $400^{\circ}C$  に上げても表面積は大きくは変化しなかった。対照的に窒素をキャリアガスとして使用するとき、触媒の表面積は  $500^{\circ}C$  で  $125 m^2/g$  に増加し、さらに変換温度を  $700^{\circ}C$  に上げると表面積はやはり減少した。

30

## 【0299】

表面積の変化を噴霧変換温度とキャリアガス組成の関数として分析すると次の結論が得られる。

## 【0300】

- ・空気をキャリアガスとして使用するとき、 $300^{\circ}C$  以上の変換温度は表面積を拡大するためには有益ではない。
- ・窒素をキャリアガスとして使用するとき、粉末の表面積は一般に空気をキャリアガスとして生成した粉末に比べて大きい。
- ・窒素をキャリアガスとして使用すると、変換温度  $500^{\circ}C$  は表面積の大きい粉末を製造するのに有利である。
- ・噴霧変換後の表面積は元のカーボン担体の少なくとも  $1/3$  以下である。

40

Pt の酸化状態および触媒中の分散についての情報を得るためにサンプルの X P S 分析を行った。

## 【0301】

高い電極触媒活性を達成するためには、炭素上に担持された Pt 系燃料電池触媒に関して、高度に分散された Pt 金属クラスタが要求されることに注意すべきである。したがって、Pt (0) 状態の高度な Pt 分散を達成することを、燃料電池触媒の触媒性能を予測する上の基準とすることができます。

## 【0302】

50

完全な Pt 還元および高分散を達成する最適の噴霧変換条件を見出すために、これらの特性の変化を噴霧変換温度およびキャリアガス組成の相関として分析した。Pt(0)酸化状態への適度に高い変換を達成するためには、空気をキャリアガスとした場合、少なくとも変換温度約 500 °C が必要であると判定された。窒素をキャリアガスとして使用する場合に大きな相違は見られない。変換温度を 700 °C に上げても結果は向上しなかった。したがって、Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 前駆体を処方に使用するとき、約 500 °C の温度は前駆体を完全に変換し、金属 Pt 種を生成するのに十分のようである。

### 【0303】

上述したように、Pt クラスタの分散は高い触媒活性度を達成するために極めて重要である。一般に同一の噴霧加工温度では、キャリアガスとして窒素を使用して作った触媒は、XPS によって測定されたように、担体表面上におけるより良好な Pt の分散を示した。噴霧加工温度を 500 °C まで上昇させると、キャリアガスとして空気および窒素の両方で、Pt 分散の向上がもたらされる。噴霧加工温度の 700 °C までの上昇は Pt 分散に有益とはならなかった。窒素中で 500 °C の処理温度で調製した実施例において、最も高い分散が観測された。さらに、従来技術による Pt / C 触媒粉末については 1.5 アトミック・パーセントの不純物が検出されたのに対して、このサンプルでは窒素不純物が検出されなかった。

### 【0304】

Pt を 10 重量 % しか含まない異なる Pt 前駆体 (H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub>) で 2 つの実施例を合成した。これらのサンプルの XPS データは、空気中で少なくとも 400 °C の反応温度がこの前駆体から Pt(0) 酸化状態を得るために必要であることを表している。300 °C で調製した実施例の Pt は、400 °C で調製した実施例よりも分散性が高い。この結果は、高い変換温度がより良好な Pt の分散をもたらす、Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 前駆体をベースにしたサンプルの XPS データと対照的である。この結果は H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> 前駆体が Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と比べてより低い温度で変換し、より高温の変換温度では Pt クラスタの好ましくない拡散と凝集が起きることを示唆する。

### 【0305】

TEM データは、窒素中で 500 °C で噴霧変換した実施例の全体のクラスタサイズの分布が、空気中で 500 °C で噴霧変換した実施例に比べて著しく良好であることを示した。この観察は Pt 分散の XPS データと一致し、キャリアガスが特に触媒の生成と Pt 分散に影響を及ぼすことが確認される。

### 【0306】

前述の Pt / C 電極触媒のサンプルを PEM 燃料電池で評価し、その電気化学的な特徴付けを、市場で入手できる 2 つの電極触媒と比較した。

ガス拡散電極を触媒インク法で製作した。Pt / C 触媒を NAFION (登録商標) / アルコール / 水の溶液に分散し、安定なインク懸濁液を得た。具体的には、1 g の電極触媒を 2 ml の i - プロパノールに混合し（発熱効果を回避するために少量の水で濡らした後）、10 ml の仕入れた NAFION (登録商標) 溶液（水 / i - プロパノール混合物中ポリマー 5 重量 %）に懸濁させた。このインクは 2 : 1 の触媒 / NAFION (登録商標) 比をもたらし、電極触媒粒子を NAFION (登録商標) ポリマーの電解質膜に取り込むために、電極調製の間維持される。

### 【0307】

ガス拡散電極は、SHAWNINGAN BLACK と TEFRON エマルジョンの懸濁液をカーボン布上に 35 ~ 40 重量 % の TEFRON / カーボン比となるようにブラシ塗工によって調製される。TEFRON (登録商標) / カーボン懸濁液で濡らしたガス拡散電極を 300 °C ~ 350 °C で 1 時間熱処理する。この温度範囲は TEFRON (登録商標) 材料のガラス転移点に近い。

### 【0308】

電極を 90 ~ 100 °C の熱板上に載せたとき、Pt / カーボン電極触媒インクを含浸布上にブラシで塗工する。次いで電極を空气中で NAFION (登録商標) 材料の融点に近

10

20

30

40

40

50

い 1 5 5 ° C で 2 0 ~ 3 0 分処理する。触媒の担持は電極の重量から決定する。

【 0 3 0 9 】

陽極の白金担持量 ( P t l o a d i n g ) は  $0.20 \pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$  であったが、これは酸素電極触媒の工業標準としては低いと考えられる。全ての水素電極 ( 陽極 ) に 10 % の P t / C 市販触媒を使用して、 $0.05 \text{ mg/cm}^2$  の白金を担持した。

【 0 3 1 0 】

膜電極アセンブリ ( M E A s ) は、電極を対称的に ( 触媒側が膜に面する ) N A F I O N ( 登録商標 ) 112 の P E M の両側に 200 ° C で熱プレスし、膜と N A F I O N ( 登録商標 ) 材料を触媒層から熔融させて製作した。M E A s の性能評価を、試験セル中で、リブ付きグラファイトプレートと銅の側板間の動作面積  $50 \text{ cm}^2$  、 50 ° C 、および湿気を与えた大気圧の反応ガスで行った。

【 0 3 1 1 】

図 3 2 は異なる市販触媒 ( サンプル 4 A および 5 A ) および本発明による触媒を同一の条件で調製し測定した、M E A s のボルタモグラム ( v o t a m o g r a m s ) ( 電池電位対電流密度のプロット ) の比較を示す。結果は同一のカーボンブラック担体上に 20 重量 % の白金を含む電極触媒で得た。これらの曲線から、本発明の電極触媒が M E A において優れた性能を現すことは明らかである。この優秀性の数値的な表現は電池電位 0.6 V に対応する電流密度から導かれる。従来の電極触媒は両方とも  $400 \text{ mA/cm}^2$  を与えるが、本発明の電極触媒は  $600 \text{ mA/cm}^2$  を与え、電池電位 0.6 V での M E A の性能が 50 % 向上している。

【 0 3 1 2 】

図 3 2 は、本発明の電極触媒で作製した電極が、調査した電位の範囲全体にわたって全体的により高い電流密度を示すことを表している。同時に、分極曲線は電位に対する電流の依存性が低い ( 「直線」部分で曲線の負の傾斜が少ない ) ことが特徴で、これは触媒層のオーム性抵抗が低いことを示す。電流密度に対する電位の依存性は高電流密度においても実質上直線性を維持し、調査した電流密度の範囲では拡散の限界が現れないことを示している。このデータの T A F E L プロットは、上記の改善は電極触媒のより高い触媒活性のためであることを示した。

【 0 3 1 3 】

従来技術のサンプルと比べると、本発明の電極触媒の向上した触媒性能は白金クラスタの径およびそのカーボン担体上での分布によって説明することができる。従来技術の電極触媒と比べた本発明の電極触媒の S E M 拡大写真は、本発明の電極触媒が従来技術のサンプルと比べて極めて多量の微小径の白金クラスタ ( $1 \sim 2 \mu\text{m}$ ) を有することを示している。これは酸素電極の活性層中の白金の利用と反応界面の増加をもたらす。

【 0 3 1 4 】

図 3 3 は、異なる P t 含有量を有する、本発明の 2 つの実施例について、セル中の酸素ガス拡散電極への供給に大気の空気を用いるときの性能を示す。予想されるように、P t 含有量の低い ( 10 % P t / カーボン ) 電極触媒は、金属含有量の高い ( 20 % P t / カーボン ) ものと比べて低い電流密度を与える。しかし、この曲線は P t の総量を同一にして調製した電極で得ていることに留意すべきである。すなわち、P t 含有量の低いサンプルは 2 倍の触媒量を使用して塗工されている。しかし、低下した電極触媒の性能はまだ従来技術の電極触媒で得られるレベルにある ( 図 3 3 と図 3 2 を比較せよ ) 。本発明の 10 % P t / カーボンのサンプル曲線は 20 % P t / カーボンの従来技術のサンプル曲線と重なる。

【 0 3 1 5 】

図 3 4 は図 3 3 と同じ M E A で得ており、異なる P t 含有量を有する本発明の電極触媒について、セル中の酸素ガス拡散電極への供給に酸素を用いるときの性能を示す。電極を介して純酸素を流すことは、特にマクロ - 拡散プロセス ( macro-diffusion process ) が係わるものでは、質量移動の制限を大きく排除する。P t 含有量の低い電極触媒 ( 10 % P t / カーボン ) で得られる曲線は、金属含有量の高い ( 20 % P t / カーボン ) で得られる曲線と重なる。

10

20

30

40

50

$t / \text{カーボン}$  ) 触媒から得られるものの近くにシフトする。したがって、図 3 4 は、10 % サンプルの低い性能 (図 3 3 に示すように) に、2 倍量の材料を使用して形成した触媒層の厚さが関与していることを表す。

### 【 0 3 1 6 】

プロトン交換膜酸素還元燃料電池 (PEMFC) の空気陰極における酸素還元反応のために最も活性のある電極触媒を与える、一組の最適な構造的パラメータを明らかにするために、実施例の追加の組を調製した。電極触媒の活性は、白金の酸化状態と分散に依存し、これは噴霧変換プロセスの条件、キャリアガス、前駆体塩、およびカーボン担体の種類によって影響を受ける。これらの Pt / C 電極触媒の評価は、電気化学的評価とともに、窒素吸着 (BET)、XRD、TEM、XPS、CO 化学吸着などの様々な技術によって成し遂げられた。10

### 【 0 3 1 7 】

多くの実施例を次のように調製した。第 1 サンプルは、SHAWINIGAN BLACK (登録商標) 上に 10 重量 % の Pt を含んでなり、6.3 nm の Pt 結晶子および Pt 担持量 1.43 mg Pt / cm<sup>2</sup> を有する。。第 2 サンプルは、SHAWINIGAN BLACK (登録商標) 上に 20 重量 % の Pt を含んでなり、5.2 nm の Pt 結晶子および Pt 担持量 2.66 mg Pt / cm<sup>2</sup> を有する。第 3 サンプルが、VULCAN (登録商標) XC - 72 上に 10 重量 % の Pt を含んでなり、4.6 nm の Pt 結晶子および Pt 担持量 1.23 mg Pt / cm<sup>2</sup> を有する。第 4 サンプルは VULCAN (登録商標) XC - 72 上に 20 重量 % の Pt を含んでなり、11.4 nm の Pt 結晶子および Pt 担持量 2.95 mg Pt / cm<sup>2</sup> を有する。20

### 【 0 3 1 8 】

実施例をアルカリ電解質中で試験し、ターフェル図を得た。SHAWINIGAN BLACK (登録商標) は VULCAN (登録商標) XC - 72 よりも良い性能であることが判る。より小さな結晶子サイズは大きな結晶子サイズ (X 線回折で求めた) よりも良い性能である。

### 【 0 3 1 9 】

また、カーボン表面上の分散相の純度は粉末の電極触媒の性能を決定する上で重要である。貴金属ベースのカーボン担持電極触媒を製造するために使用される通常の溶液沈殿プロセスは硫黄を含有する薬品または界面活性剤を使用する。硫黄は Pt の触媒活性に毒であり、わずかな痕跡量の残留硫黄でも性能の著しい低下を招く。本明細書に記載のプロセスによって製造する材料は、最終の触媒の活性を阻害する成分を含む配位子、錯体薬品あるいは界面活性剤を使用する必要がない。結果として、本明細書に記載のプロセスは高レベルの純度の材料をもたらす。30

### 【 0 3 2 0 】

さらに別の組の実施例において、カーボン上の白金 10 重量 % および 20 重量 % の市販触媒を本発明の触媒と比較するために分析した。本発明の燃料電池触媒は、4 種の経路、すなわち、超音波トランスデューサ (単一および複数)、噴霧乾燥機、超音波噴霧ノズル、および後加工のうちの 1 つによって調製された。。

### 【 0 3 2 1 】

全てのサンプルは使用する加工システムにかかわらず同じようにして調製した。最初にカーボン分散物を混練 (shear mix) しながら水で稀釈し、次いで溶解した金属塩をゆっくり加えた。前駆体分散物を 10 分間混練し、追加の塩を加えて均質な分散を確保した。40

### 【 0 3 2 2 】

超音波変換器を用いて得られたサンプルは、20 重量 %、50 重量 % もしくは 60 重量 % の Pt (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> または H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> のいずれかとして) 含む前駆体組成物およびカーボン担体として GRAFTO1300 を用いたものであった。反応温度は 250 ~ 600 で変動させた。超音波噴霧ノズルを用いて製造したサンプルは、5 重量 % ~ 60 重量 % の Pt (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> または H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)50

のいずれかとして)を含む前駆体およびカーボン担体としてGRAFO1300もしくはGRAFO1322のいずれかを用いたものであった。反応温度は、350～700で変動させた。噴霧乾燥装置を用いて得たサンプルは、5重量%～40重量%のPt(Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>のいずれかとして)を含む前駆体組成物およびカーボン担体としてGRAFO1300もしくはGRAFO1322を用いたものである。入口温度は526以下で変動させ、出口温度は287以下で変動させた。

### 【0323】

図35は白金担持と表面積間の逆の関係を表す。表面積が触媒のグラムあたりに正規化され、Ptの担持が増加するので(Ptの密度はカーボン担体のそれに比べて高い)、この結果は予想される。しかし、同じカーボン担体(SHAWINIGAN BLACK(登録商標))の分散体であるGRAFO1300を使用するならば、超音波噴霧ノズルおよび噴霧乾燥機によって生成する触媒の表面積の変化はほとんど同一であることに留意することが重要である。VULCAN(登録商標)XC-72(GRAFO1322)などのより表面積の大きい担体では、カーボン担体の低い密度のためにこの効果がより強く現れる。

### 【0324】

噴霧変換温度は白金を変化するために十分高くなければならないが、カーボンが燃焼するほど高温ではない。また、反応温度が上昇するにつれて粉末の表面積が増加することも観測される。これはできる限り高い温度を使用することを示唆するが、高温でのカーボンの燃焼による損失も考慮しなければならない。

### 【0325】

カーボン担体上の金属Ptクラスタの増加が触媒活性の増加をもたらすことは一般に認められている。表面の金属分散の程度は使用する金属塩、金属担持(金属の重量%)、およびカーボン担体の表面積によって影響される。カーボン表面上の金属量を増加させると、大きな金属結晶子がもたらされ、したがって、分散が低くなり、露出する金属の表面が小さくなるのは当然である。使用するカーボンもまたプロセス温度に影響する。高表面積は低い分解温度になると信じられている。SHAWINIGAN BLACK(登録商標)対VULCAN(登録商標)XC-72の加工を比較して1つの実施例を示す。20重量%の白金をSHAWINIGAN BLACK(登録商標)およびVULCAN(登録商標)XC-72上に210°Cで加工したとき、変換の増加は低表面積のSHAWINIGAN BLACK(登録商標)よりも高表面積のVULCAN(登録商標)XC-72上に見られた。これは、約800m<sup>2</sup>/gほどの、もっと高表面積のカーボンを使用することによって変換温度をさらに低くすることができるのを示唆している。異なる表面積を有するカーボン担体の混合物を使用することもまた有益であろう。高表面積のカーボン担体が低温で変換するならば、低表面積のカーボンの変換に触媒として働くので、これは触媒としての利点がある。

### 【0326】

室温で乾燥したグラホ1300、白金前駆体Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、およびグラホ1300とPt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の混合物のXRD回折(XRD)も得た。このシリーズは、混合すると、出発材料(グラホ1300とPt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)の回折パターンが単に加法的ではないことを示している。2つの化合物の相互作用は乾燥した前駆体分散物に完全に新しい回折パターンを生じさせる。室温で乾燥した前駆体分散物に見られる回折パターンは高温、しかし白金前駆体を変換するほどには高くなない温度で加工した触媒粉末のそれと同一である。

### 【0327】

一般に、結晶子のサイズはカーボン担体上における白金の分散に反比例する。すなわち、高度に分散された白金は小さな結晶子サイズを有するであろう。例えば、SHAWINIGAN BLACK上に分散されたPtについて、XRD分析はまた、10～20重量%白金において、最適に小さい結晶子サイズ、従って高い分散を示す、最大のピークの広がりを見せた。

## 【0328】

これらの高い処理温度における炭素の燃焼の可能性を低減するために、触媒の窒素下における処理についても検討した。しかしながら、空気が構造的に優れた結果を生むことが実証された。空气中で生成した触媒の優れた性能は、白金前駆体の配位子、カーボン分散結合剤、および界面活性剤の分解を助ける酸素の存在によるものと思われる。窒素を使用したとき、触媒表面は分解不可能なこれらの有機物で汚染されていたようである。カーボンの燃焼は極めてあり、誤って報告されたカーボン分散物の濃度によってこの誤解を生じたことは後で判った。

## 【0329】

空气中および窒素中の両方で生成した触媒の炉温度に対する Pt < 1 1 1 > FWHM の X 線回折ピークをプロットした。FWHM のパラメータを Pt 結晶子の分散評価に使用し、FWHM が高いほどカーボン担体表面上の Pt 種の分散が高かった。500 °C ~ 600 °C の領域の温度では、空気をキャリアおよび冷却ガスとして使用すると、FWHM の値は窒素のそれよりも大きくなり、したがって、空気をキャリアおよび冷却ガスとして使用してより良好な Pt 分散が得られた。

## 【0330】

前駆体の量と担体表面積の関係図は図 3 6 に示されている。このモデルでは Pt ( NH<sub>3</sub> )<sub>4</sub> ( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> の面積を所定のカーボン担体の表面積と比較した。表面積が増加する 3 つのカーボン担体に対して白金の重量 % をベースに計算した。使用したカーボン担体の表面積は 80、240、800 m<sup>2</sup> / g であり、Pt ( NH<sub>3</sub> )<sub>4</sub> ( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> 1 分子の面積は 2.25 nm<sup>2</sup> と見積もった。Pt ( NH<sub>3</sub> )<sub>4</sub> ( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> で覆われている総面積がカーボンのそれと同じであれば、カーボン表面上は単一層 ( monolayer ) の前駆体分子になるはずである。Pt 前駆体の配位子は前駆体面積の大部分を占めるので、これは白金の単一層とはならないであろう。したがって、十分間隔を置いた個々の Pt 原子または白金原子の小さなクラスタが形成されるにちがいない。追加の Pt ( NH<sub>3</sub> )<sub>4</sub> ( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> 分子は複数の層になり、金属のより大きな凝塊形成の可能性が増える。この考えに従えば、金属の担持が十分多ければ、カーボン表面の全てを被覆できるだろうし、金属の表面積が少なくなるので、小さな金属結晶子を有するそれよりも活性の低い触媒になるであろう。

## 【0331】

図 3 6 の挿入図は、20 重量 % の白金で、カーボンの表面積が 800 から 240、80 m<sup>2</sup> / g に減少すると、層数は 0.64 から 2.12、6.36 へ増加することを示す。これは所定のカーボン表面積に対して全ての白金担持が最適ではないことを示唆する。さらに、各カーボンは金属担持の理想的な領域 ( window ) をもち、Pt / C 触媒を担持の要求に合わせて仕立てることを可能にする。この点は金属の担持が増加するにつれてより明白になる。どの点で金属担持が粒子の全てを被覆するほど大きくなるかを予測するには不可能であるが、この可能性を回避するために、実験結果と結びつけて、カーボンは層の数が最小になるように選択すべきである。

## 【0332】

白金触媒の従来技術の調製方法では、安価であるために塩化白金前駆体を用いる。本発明に従って製造された白金触媒の大部分は、塩素イオンの使用に共通する、起こりうるシステムの腐食を避けるために、Pt ( NH<sub>3</sub> )<sub>4</sub> ( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> ( 白金アミン ) を用いた。塩化物はまた溶液では酸性であり、カーボン分散体のバインダを凝固させる。バインダの凝固により不安定な分散体となり、1 時間以内に硬化する。この理由で、アミンは最もよく使われる前駆体の塩である。

## 【0333】

しかし、塩化物の前駆体を用いることにより、変換温度は約 400 °C から 350 °C 未満に下がる。噴霧乾燥機が白金触媒の製造を試みるために関心をもたれると、このことがキーポイントとなつた。

## 【0334】

10

20

30

40

50

後処理の代わりとなるのが還元剤の使用である。従来の噴霧乾燥機で白金の還元に必要な温度まで上げることができない場合、より低温で還元が起こるように、添加剤を用いることができる。この方法では乾燥／か焼は1工程のままであり、後処理に伴ういくつかの問題を解消する。

#### 【0335】

様々な還元剤を用いた実験により、エタノールもしくはメタノールなどのアルコールは、結晶子を良好に分散させたままで、白金の変換温度を約150°Cだけ低下させることができた。

#### 【0336】

透過電子顕微鏡(TEM)を用いて、白金結晶子サイズを測定し、また目視でそれらの分散を調べた。結晶子を測定し計数して、見られ得る二次粒子端部の結晶子が代表的であると仮定して、結晶子サイズの凡そその評価である結晶子サイズを大まかに概算した。。さらに、大きな粒子と重なりであるものとの間の相違はいつも明白であるとは限らないので、非常に大きな粒子を含めることは難しい。

#### 【0337】

SHAWINIGAN BLACK上に分散した結晶子(平均粒径3.0nm)がVULCAN XC-72上に分散したもの(平均粒径1.8nm)と比較してほぼ66%大きいことが認められた。VULCAN XC-72の表面積( $240\text{m}^2/\text{g}$ )は、SHAWINIGAN BLACKの場合( $80\text{m}^2/\text{g}$ )の3倍である。これらの結果は、カーボン担体の表面積への白金分散の依存性を示している。さらに、VULCAN XC-72サンプルにおけるPt粒径分布は、SHAWINIGAN BLACKサンプルのものより有意に狭かった。結晶子粒径における60%の差も、同一の金属担持量で全てのカーボン担体に至適なものはないという考えを裏付けるものである。

#### 【0338】

本発明をさらに説明するものとして、大気圧のガスを用い、作業面積が $50\text{cm}^2$ で、膜の陽極側での白金担持量が $0.2\text{mg/cm}^2$ であるNAFIION112膜製の水素・空気電池を製造した。白金電極触媒は、担体としてGRAFO1300またはGRAFO1322のいずれかを用い、Pt-アミンおよびPt-塩化物から製造した。

#### 【0339】

MEAの全体としての性能はPRFとして与えられ、これは電位0.7Vでの電流密度である。塩化白金で処方された触媒の電気化学的性能は、白金アミンからの触媒の性能よりもかなり低かった。XRDで評価された結晶子サイズの違いは、アミンに基づく触媒では、塩化物からのものの約4分の1であった。これらの結果は、塩化白金を前駆体として用いようとする場合、よりよい分散が必要であるということを示唆する。MEAの調製は多くの労力を要するので、素早いスクリーニングへの試みとして触媒のいくつかをアルカリ性陰極として試験した。結果はMEAから得られたものと直接比較できないが、相対的な活性は触媒活性を評価するのに有用であると考えられる。

#### 【0340】

同一の噴霧乾燥機条件で形成された、SHAWINIGAN BLACK(登録商標)上に担持されたサンプルおよびVULCAN(登録商標)XC-72上に担持された同一サンプルの比較は、再び変換温度への担体の寄与を示す。噴霧乾燥機処理条件と組合せて、より高表面積のカーボン担体を用いるべきである。

#### 【0341】

粒子は噴霧乾燥機中では高温壁面リアクター中より低い温度に曝されていると結論することができる。この発見は、SHAWINIGAN BLACK(登録商標)はVULCAN(登録商標)XC-72より高い温度が必要であるということを示唆するが、このメカニズムは表面積依存性であるのかあるいはカーボン間の構造上の相違によるのかは直ちに明らかではない。

#### 【0342】

本発明のPt/C電極触媒と従来技術の10wt%および20wt%のPt/VULCA

10

20

30

40

50

N（登録商標）XC-72との間のPtクラスタサイズ分布の比較がTEMデータから得られた。このデータは、同一のカーボン担体、VULCAN（登録商標）XC-72と10wt%のPt濃度では、従来技術の試料において2.5nmの平均Pt結晶子サイズが観察され、一方本発明の電極触媒において1.8nmの平均サイズが観察された。この結果は、同一のPt濃度で同一の担体が用いられた場合、本発明の噴霧生成方法はPtがよりよく分散した電極触媒を作り出すということを示す。

#### 【0343】

VULCAN XC-72およびSHAWNINGAN BLACK担体上に噴霧乾燥装置で作製した10重量% Ptサンプルについて、電気化学試験の結果を図37に示してある。これらの電極触媒は、超音波で得られた実験室規模のサンプルの優れた性能と非常に近い一致を示す。VULCAN XC-72およびSHAWNINGAN BLACK上に噴霧乾燥装置で作製した20重量% Ptサンプルについて、電気化学試験の結果を図38に示してある。VULCAN XC-72上に製造したサンプルは、20重量%の先行技術の市販サンプルと比較して、優れた性能（約40%の向上）を示している。

10

#### 【0344】

次に、これらのPt/C電極触媒を用いて、既存の市販MEAとの比較のために実験室プロトタイプMEAをつくった。このMEAを燃料電池製造業者により監督される独立した実験機関で試験した。目標は、可能な最少のPt担持量で、0.6Vで約600mA/cm<sup>2</sup>という性能を満たす性能をもったMEAを作り上げることである。現行の市販MEAのPt担持量は長期間の商品化のためにはあまりに高いので、Pt担持量を低くすることは商品化への道程をより長くする。

20

#### 【0345】

全Pt担持量が0.8mg Pt/cm<sup>2</sup>である従来技術のMEAに対する、20wt% Pt/C触媒を0.25mg Pt/cm<sup>2</sup>の全担持量で含むMEAの性能の比較が図39に示されている。本発明の触媒を含むMEAは3分の1より少ないPtを含むという条件のもとで、このプロットは2種のMEAが類似の性能であることを示している。

20

#### 【0346】

この結果が特定の試料もしくはPtの分散に限定されないということを示すために、その使用が別の1組の性能仕様を有する、別の分極曲線を作成した。この場合、60wt% Pt/C試料を調製し、これを単体のPtブラック（すなわち100% Pt）に対してMEAで試験した。より少ないPtを含む、本発明の電極触媒は低電流密度では同程度の性能であり、高電流密度ではより優れた性能であった。

30

#### 【0347】

これらの材料の商業的応用で重要な別の点は、性能が維持される期間である。一定電流での電圧あるいは一定電圧での電流のいずれかを記録することにより、これを求めることができる。図40および図41は示された条件下での、一定電圧での電流密度の変化に関するある情報を提供する。

30

#### 【0348】

このように、本発明の電極触媒を用いて構成されたMEAは、0.8mg Pt/cm<sup>2</sup>を有する従来技術のMEAに対して、0.25mg Pt/cm<sup>2</sup>で同じ性能を示した。

40

#### 【0349】

Pt担持量5、10、20、40および60重量%であるPt/C触媒のさらなる組を50°C大気圧の同一条件下、NAFION112膜を用いて、陰極においては担持量0.05mg Pt/cm<sup>2</sup>で、陽極には10wt% Pt/C触媒を用いて試験した。分極曲線は性能を反映し、陰極電極触媒担持量、膜厚およびPt使用の関数である。

#### 【0350】

上記図21に示した分極曲線は、0.1mg Pt/cm<sup>2</sup>の担持量で0.6V、400mA/cm<sup>2</sup>の電流密度が得られることを示している。これは、0.2mg Pt/cm<sup>2</sup>担持量を有する従来技術の電極触媒、および0.4mg Pt/cm<sup>2</sup>の陰極電極触媒担持量を有する従来のMEAのそれと比較して同等の性能である。従って、本発明による電極触

50

媒によれば4倍低いPt担持量で同等の性能が達成される。

#### 【0351】

上述したように、図37は、混合流噴霧乾燥機中で調製された2つの電極触媒が、水平ホットウォールリアクターで生成した触媒と同等か、あるいはより良好な性能を示すことを表している。しかしながら、噴霧乾燥機システムは、水平ホットウォールリアクターより1500倍高い生成速度を可能にする。

#### 【0352】

電極触媒粒子の二次構造は、該粒子から形成されるMEAなどの装置の性能にとって重要である。この重要性を明示するために、2つの同様なMEAを形成した。一方のMEAには、ほぼそのままの本発明による電極触媒粒子を用い、他方のMEAには、MEAに形成される前に超音波によって粉碎された同様の粒子を用いた。

#### 【0353】

特に、1グラムの本発明に従って調製したPt/C電極触媒(VALCAN XC-72担体上に分散された20wt%Pt)を2mlの脱イオン水、10mlのNAFIONに分散させた(66.67wt%触媒、33.33wt%NAFION)。このインクを水浴中に1時間にわたって超音波処理した。このインクの粒径分布は、1.9μmのd<sub>50</sub>、4.7μmのd<sub>50</sub>、16.0μmのd<sub>95</sub>を有した。このインクを用いてMEA68B(図42)を印刷した。

#### 【0354】

さらに、1グラムの同一の電極触媒を50mlの脱イオン水に分散して、超音波振動機を用いて30分間超音波処理した。触媒粒子は、0.5μmのd<sub>50</sub>、1.53μmのd<sub>50</sub>、4.9μmのd<sub>95</sub>である粒径分布に粉碎された。その後、この溶液乾燥させて乾燥した触媒を得た。次に、該触媒を上記のようにNafion中に再分散させてMEA68Cを印刷した(図42)。該インクの粒径分布は、0.2μmのd<sub>50</sub>、0.4μmのd<sub>50</sub>、6.8μmのd<sub>95</sub>であった。

#### 【0355】

MEA陰極は双方とも0.2Pt/cm<sup>2</sup>を担持していた。酸素中および空气中における結果を図42に示す。図42の分極曲線は以下のことを示している。

#### 【0356】

1. そのままの二次構造を有する電極触媒を備えたMEAの性能は、空气中および酸素中の双方において、同条件および同担持量で、粉碎二次構造粒子と比較してより高い性能を有する。

2. 空気中における200mA/cm<sup>2</sup>までの範囲における性能は、68Bと68Cとともに同様であり、これは粒子の粉碎は、性能が速度論的に制限される状況において、触媒の速度論的性能に影響しなかったことを示している。

3. そのままの二次構造を有する粒子では、著しい性能の向上が見られた。その性能の向上は、電流密度が増すにつれて増大する。

4. 空気対酸素における性能の差は、そのままの二次構造を有する粒子のほうが、粉碎された粒子に比べて小さい。

#### 【0357】

以上により、二次構造は、電気抵抗および輸送によって制限される状況における性能にとって重要であることが強く示されている。

#### 【0358】

##### 4. PEMFC陽極用のPt-Pu/CおよびPt-Pd-Ru/C電極触媒

本発明に従って、活性種としてカーボン担体上に分散したPt-RuおよびPt-Pd-Ruの白金金属合金を形成した。以下の、2成分および3成分触媒の構造的および組成的特性決定の目的は、最高の電気化学的活性を有する触媒が得られる処理条件を明らかにすることである。PEMFC陽極触媒は、水素の酸化反応に対する電極触媒活性に加えて、CO耐性でなければならない。この評価の重要な点は金属間の合金化度を求めることがある。最も重要な分析情報はXRD、TEM、および電気化学的評価から得られる。

10

20

30

40

50

## 【0359】

XRDスペクトルはPt-Ruに対応し金属の合金化を示すピークを示した。TEM分析はPt-Ru結晶子が良好に分散されていることを示した。

本発明のPt-Ru/CおよびPt-Ru-Pd/C触媒の相対的電気化学活性が調べられた。触媒を電極にプレスし、7NのKOH中50mg/cm<sup>2</sup>XC-35のガス拡散層を有する20mg/cm<sup>2</sup>の活性層として評価した。

## 【0360】

パラジウムの添加は触媒の電気化学的活性をかなり増加させた。Pt-Pd-Ru/CをMEAに形成しリフォーメイト(reformate)で試験した。リフォーメイトでの試験結果は図43の分極曲線に示されている。

10

## 【0361】

図43は、純粋な水素およびリフォーメイトの両方における20wt%のPt-Pd-Ru(2:2:1)合金を含有するサンプルの電気化学的活性を比較している。ほとんど分極曲線が重なっていることから、この触媒の優れたCO耐性を知ることができる。このPt-Pd-Ru触媒は、純粋な水素で機能するのとほとんど同様にリフォーメイトで機能する。

従って、Pt-Ru/CおよびPt-Ru-Pd/C電極触媒を用いて、小濃度のCOおよび低濃度の水素の存在下における優れた性能が可能となる。

## 【0362】

5. ポリマー修飾粒子

20

任意の電源装置のガス拡散層(GDL)は、水溶液に対する不透過性と合わせて、最大のガス透過が可能でなければならない。ガス拡散層を得る様々な方法がある。用途に応じてこの層は連続的なフルオロカーボンポリマー膜、疎水化されたカーボンブラックあるいは疎水化された金属酸化物などの複合材料などである。疎水性層は、電解質がしみ出すのを防ぎながら、活性種が移動できる最適の大きさのチャネルおよび疎水性細孔を有する層をなすのに適する構造をもって配置されなければならない。さらに、疎水性細孔は電源装置に周囲の水蒸気が侵入するのを防がなければならない。担体と疎水性成分の割合を変えることにより、また／または疎水性層に勾配をつけることにより、疎水性層の疎水性の制御を行なうことができる。

30

## 【0363】

表3に、本発明に従って製造された疎水化粉末複合体(ポリマー修飾カーボン)を纏める。

フルオロカーボンポリマーが5～60重量%の範囲の様々な割合である、SHAWINI GAN BLACK(登録商標)およびPWAなどの様々なカーボンの分散体を剪断混合した。次に、表3に示されるように、分散体を様々な温度で噴霧乾燥した。SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびTiO<sub>2</sub>などの金属酸化物の分散体を界面活性剤を用いて調製した。フルオロカーボンポリマー分散体を、界面活性剤の存在下泡立つのを防ぐために低出力で、金属酸化物分散体と剪断混合した。次に、分散体を噴霧乾燥した。

## 【0364】

最終粉末の表面積および細孔容積を窒素吸着・脱着技法により測定した。最終複合体の表面積は疎水化カーボンもしくは金属酸化物の表面積により求められる。

40

## 【表3】

表3. ポリマー修飾粉末組成

サブストレート	温度 (° F)	テフロン (wt. %)	S. A. (m <sub>2</sub> /g)	細孔体積 (cm <sub>3</sub> /g)	平均細孔 直径 (nm)
SHAWINIGAN BLACK(R)	400	5	33	0.1384	16.8
SHAWINIGAN BLACK(R)	600	5	30.3	0.1361	18
SHAWINIGAN BLACK(R)	400	35	28.5	0.11	15.4
SHAWINIGAN BLACK(R)	600	35	27	0.1294	19.2
シリカ	600	60	81	0.614	30.3
SHAWINIGAN BLACK(R)	640	50	31.6	0.0843	10.6
SHAWINIGAN BLACK(R)	610	50	23	0.11	18.9
SHAWINIGAN BLACK(R)	640	35	101	0.13	5
SHAWINIGAN BLACK(R)	600	35			
PWA	615	50	226	0.17	3
PWA	600	50			
PWA	630	35	352	0.22	2.5
PWA	600	35			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	50			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	35			
TiO <sub>2</sub>	600	50			
TiO <sub>2</sub>	600	35			
TiO <sub>2</sub> (疎水性)	600	50	19.9	0.0747	14.9
TiO <sub>2</sub> (疎水性)	600	35			

10

20

30

## 【0365】

次に、界面活性剤はガス拡散層の性能に影響を与えるので、存在する何らかの界面活性剤もしくはバインダを燃焼させるために、ポリマー修飾カーボン複合体を300°Cで15分間後処理した。ポリマー修飾カーボンをMnO<sub>x</sub>/C触媒と共にガス拡散層にプレスして、電気化学的に測定した。同様に、別のソースからのポリマー修飾カーボンブラックを同一の触媒と共にガス拡散層にプレスして、本発明のポリマー修飾カーボンブラックの電気化学的性能と比較した。

## 【0366】

図44は、様々なソースで調製されたポリマー修飾カーボンブラックに対してプロットされた分極曲線である。分極曲線からわかるように、本発明によるポリマー修飾カーボンは、酸素中および空気中で、特に輸送および拡散の制限が支配的になる100mA/cm<sup>2</sup>の電流密度でよりよく機能する。このことは図45からいっそう明らかであり、これは空気と酸素中の性能の違いのデルタEプロットである。酸素中と空気の違いは、本発明のポリマー修飾カーボンでは非常に小さく、このことは、本発明のポリマー修飾カーボンを用いて調製されたガス拡散層はより優れた性能であるということを証明する。

## 【0367】

シリンジによる分配(syringe dispensing)およびスクリーン印刷などの方法で、これらの材料をより薄く印刷すると、ガス拡散層の厚さをさらに減少させる

40

50

ことができる。ポリマー修飾カーボン配合物は、分極曲線の輸送と拡散に支配される部分の性能をさらに向上させる、薄い層を付着させるために、アルファ - テルピネオールでまたイソプロパノールで調製された。

### 【0368】

ポリマー修飾ブラックは、カーボンに噴霧されたフルオロカーボンポリマー（T E F L O N（登録商標））を用いるて、疎水化されいる。触媒サイトへの化学種の輸送を容易にするなどの様々な用途のために、類似の複合体を製造することができる。特定の用途のために、担体上に分散されるポリマーを選択することができる。例えば、NAFION（登録商標）膜へのプロトンの輸送を容易にするために、ポリマー修飾NAFION（登録商標）カーボンを調製した。NAFION（登録商標）溶液を、VULCAN（登録商標）XC-72およびSHAWINIGAN BLACK（登録商標）の様々なカーボン分散体と混合し、204°C（400°F）で噴霧乾燥した。表30はこれらのポリマー修飾材料を纏めたものである。

### 【表4】

表30. ポリマー修飾組成物粉末

生成 #PNF	組成 (wt.%) NAFION(R)	カーボン支持 体	SA (M <sup>2</sup> /g)	細孔体 積	平均細 孔直径	PSD d90 ミクロ ン
056129B	15	VULCAN(R) XC-32	71.36	0.262	14.7	19
056129C	10	VULCAN(R) XC-32	76.8	0.284	14.8	0.7
056130A	5	VULCAN(R) XC-32	86.43	0.334	15.46	0.8
056130C	15	SHAWINIGAN BLACK (R)	36.97	0.171	18.51	1.2
056131A	10	SHAWINIGAN BLACK (R)	36.96	0.167	18.06	1.2
056131B	5	SHAWINIGAN BLACK (R)	37.8	0.174	18.4	1.5

### 【0369】

#### 6. 勾配疎水性層

本発明に従って、多くの勾配疎水性層を製造した。第1の例では、単一のT E F L O N修飾炭素層を電極触媒層の上面に印刷し、電極触媒層の他方の面は電解質に界接させた。T E F L O N修飾炭素層は、35重量%のT E F L O Nおよび65重量%のSHAWINIGAN BLACKからなるものであった。この層の平均層厚は90 μmであり、T E F L O N修飾炭素の担持量は約2.5 mg / cm<sup>2</sup>であった。印刷懸濁液は、SHAWINIGAN BLACK、T E F L O N粒子、界面活性剤および水からなるものであった。次に印刷層についてロールプレスを行い、サンプルを300°で5分間加熱して、印刷懸濁液で用いた界面活性剤を除去した。

### 【0370】

第2の例では、2層の厚さ50 μmのT E F L O N修飾炭素下位層を電極触媒層の上面に印刷し、電極触媒層の他方の面は電解質に界接させた。電極触媒層に界接するT E F L O N修飾炭素の第1の下位層は、35重量%のT E F L O Nおよび65重量%のSHAWINIGAN BLACKからなる。T E F L O N修飾炭素の第2の下位層は、50重量%のT E F L O Nおよび65重量%のSHAWINIGAN BLACKからなる。層の平均層厚は90 μmであり、T E F L O N修飾炭素の平均担持量は約2.5 mg / cm<sup>2</sup>であった。印刷懸濁液は、SHAWINIGAN BLACK、T E F L O N粒子、界面活性剤および水からなる。印刷層についてロールプレスを行い、サンプルを300°で5分

10

20

30

40

50

間加熱して、印刷懸濁液で用いた界面活性剤を除去した。

【0371】

第3の例では、各種層をニッケルメッキに連続的に付加した。最初に、 $100\text{ }\mu\text{m}$ の電極触媒層であり、次に $100\text{ }\mu\text{m}$ のTEFLON修飾炭素層とした。TEFLON修飾炭素層は、35重量%のTEFLONおよび65重量%のSHAWINIGAN BLACKからなる。電極触媒層は、65重量%電極触媒(PWA活性炭担体に関して15重量%のMnO<sub>2</sub>比を有する)および35重量%のTEFLON修飾炭素(35重量%のTEFLONおよび65重量%のSHAWINIGAN BLACK)からなる。電極触媒層およびTEFLON修飾炭素層は、 $10\text{ mg/cm}^2$ の担持量で堆積した。全ての層を同時に加圧し( $600\text{ kg/cm}^2$ または $160\text{ kg/cm}^2$ )、加熱は用いなかった。

10

【0372】

別の例では、やはりニッケルメッキを用い、そのニッケルメッキ上に層の堆積を行った。最初に、 $100\text{ }\mu\text{m}$ の電極触媒層を堆積し、次に $100\text{ }\mu\text{m}$ のTEFLON修飾炭素層を堆積した。TEFLON修飾炭素層は、50重量%のTEFLONおよび50重量%のSHAWINIGAN BLACKからなる。電極触媒層は、65重量%の電極触媒(PWA活性炭担体に関して15重量%のMnO<sub>2</sub>比を有する)および35重量%TEFLON修飾炭素(35重量%のTEFLONおよび65重量%のSHAWINIGAN BLACK)からなる。電極触媒層およびTEFLON修飾炭素層は、 $10\text{ mg/cm}^2$ の担持量で堆積した。全ての層を同時に加圧し( $600\text{ kg/cm}^2$ または $150\text{ kg/cm}^2$ )、加熱は用いなかった。

20

【0373】

さらに別の例では、やはりニッケルメッキ上に層を堆積した。最初に、 $100\text{ }\mu\text{m}$ の電極触媒層を堆積した。次に、第1の $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚TEFLON修飾炭素層を堆積し、その上に第2の $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚TEFLON修飾炭素層を堆積した。第1のTEFLON修飾炭素層は、35重量%のTEFLONおよび65重量%のSHAWINIGAN BLACKからなるものであった。第2のTEFLON修飾炭素層は、50重量%のTEFLONおよび50重量%のSHAWINIGAN BLACKからなるものであった。電極触媒層は、65重量%の電極触媒(PWA活性炭担体に関して15重量%のMnO<sub>2</sub>比を有する)および35重量%TEFLON修飾炭素(35重量%のTEFLONおよび65重量%のSHAWINIGAN BLACK)からなるものであった。電極触媒層およびTEFLON修飾炭素層は、 $10\text{ mg/cm}^2$ の担持量で堆積した。全ての層を同時に加圧し( $600\text{ kg/cm}^2$ または $150\text{ kg/cm}^2$ )、加熱は用いなかった。

30

【0374】

さらに別の例では、ニッケルメッキ上に2層を堆積した。最初に、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚の電極触媒層を堆積し、次に $100\text{ }\mu\text{m}$ のTEFLON修飾炭素層を堆積した。TEFLON修飾炭素層は、35重量%のTEFLONおよび65重量%のVULCAN XC-72からなるものであった。電極触媒層は、65重量%の電極触媒(PWA上に分散させた15重量%のMnO<sub>2</sub>)および35重量%TEFLON修飾炭素(35重量%のTEFLONおよび65重量%のSHAWINIGAN BLACK)からなる。電極触媒層およびTEFLON修飾炭素層は、 $10\text{ mg/cm}^2$ の担持量で堆積した。それらの層を同時に加圧し( $600\text{ kg/cm}^2$ または $160\text{ kg/cm}^2$ )、加熱は用いなかった。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態による電極触媒粒子の生成工程を示す図。

【図2】本発明の実施形態による電極触媒粉末の製造に有用な噴霧乾燥機を示す図。

【図3】本発明の実施形態による粒子形成のための噴霧変換に有用なハイブリッド垂直リアクターシステムを示す図。

【図4 a】本発明による直接描画デポジション法を示す図。

【図4 b】本発明による直接描画デポジション法を示す図。

【図5】電池あるいは燃料電池などのエネルギーデバイスの3相界面を示す図。

【図6】本発明の実施形態による空気陰極を示す図。

50

- 【図 7】本発明の別の実施形態による空気陰極を示す図。
- 【図 8】本発明の別の実施形態による空気陰極を示す図。
- 【図 9】本発明の別の実施形態による空気陰極を示す図。
- 【図 10】本発明の別の実施形態による空気陰極を示す図。
- 【図 11】本発明の実施形態による、電極を構成する複数の単層を含む空気陰極を示す図。
- 【図 12 a】本発明による空気陰極への、二酸化炭素還元層の組み込みを示す図。
- 【図 12 b】本発明による空気陰極への、二酸化炭素還元層の組み込みを示す図。
- 【図 13 a】本発明の実施形態による亜鉛-空気電池を示す図。
- 【図 13 b】本発明の実施形態による亜鉛-空気電池を示す図。
- 【図 14】本発明の実施形態による膜電極アセンブリを概略的に示す図。
- 【図 15】膜電極アセンブリの横断面図。
- 【図 16】膜電極アセンブリの分極曲線を示す図。
- 【図 17】膜電極アセンブリの分極曲線を示す図。
- 【図 18】膜電極アセンブリの分極曲線および出力曲線を示す図。
- 【図 19】様々な厚さの活性層を示す図。
- 【図 20】膜電極アセンブリの分極曲線を示す図。
- 【図 21】膜電極アセンブリの分極曲線を示す図。
- 【図 22】膜電極アセンブリの空気および酸素分極曲線における差のプロットを示す図。
- 【図 23】本発明の実施形態による粒子構造を示す図。
- 【図 24】本発明の実施形態による層構造を示す図。
- 【図 25】本発明に従って堆積された層の層厚を粒子担持量の関数として示した図。
- 【図 26】本発明に従って堆積された粒子層を示す図。
- 【図 27】本発明に従って堆積されたガス拡散電極を示す図。
- 【図 28】膜電極アセンブリの空気および酸素分極曲線における差のプロットを示す図。
- 【図 29】本発明の実施形態によるポリマー相を含む粒子構造を示す図。
- 【図 30】本発明の実施形態によるポリマー相を含む粒子構造を示す図。
- 【図 31】本発明の実施形態によるポリマー相を含む粒子構造を示す図。
- 【図 32】本発明による膜電極アセンブリの分極曲線を示す図。
- 【図 33】本発明による膜電極アセンブリの分極曲線を示す図。
- 【図 34】本発明による膜電極アセンブリの分極曲線を示す図。
- 【図 35】電極触媒への白金担持量の関数として表面積を示す図。
- 【図 36】前駆体の量と担体表面積との関係を示す図。
- 【図 37】本発明の実施形態による膜電極アセンブリの分極曲線を示す図。
- 【図 38】本発明の実施形態による膜電極アセンブリの分極曲線を示す図。
- 【図 39】本発明の実施形態による膜電極アセンブリの分極曲線を示す図。
- 【図 40】本発明の実施形態による膜電極アセンブリの性能を示す図。
- 【図 41】本発明の実施形態による膜電極アセンブリの性能を示す図。
- 【図 42】膜電極アセンブリの性能に対する電極触媒粒子の粉碎二次構造の影響を示す図。
- 【図 43】本発明の実施形態による膜電極アセンブリの分極曲線を示す図。
- 【図 44】本発明の実施形態による膜電極アセンブリの性能を示す図。
- 【図 45】本発明の実施形態による膜電極アセンブリの性能を示す図。

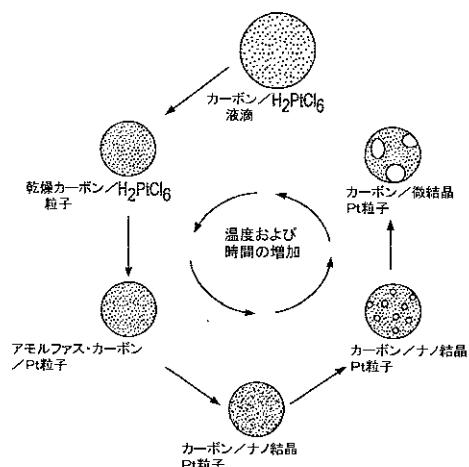
10

20

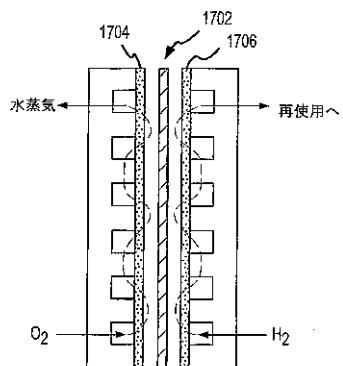
30

40

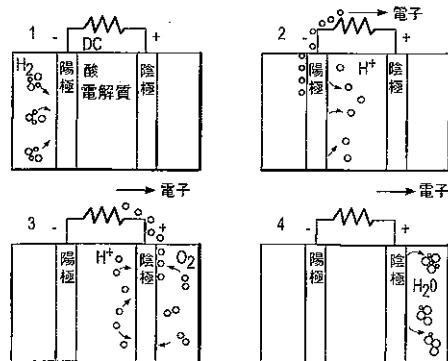
【図1】



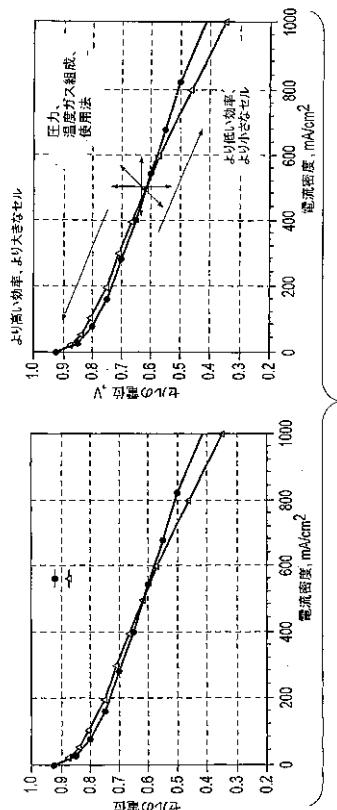
【図14】



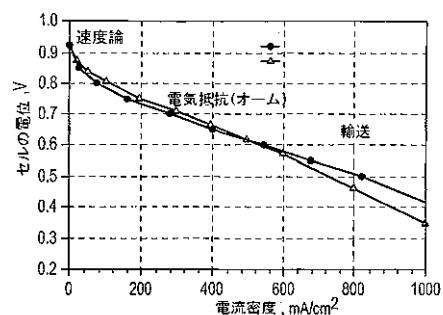
【図15】



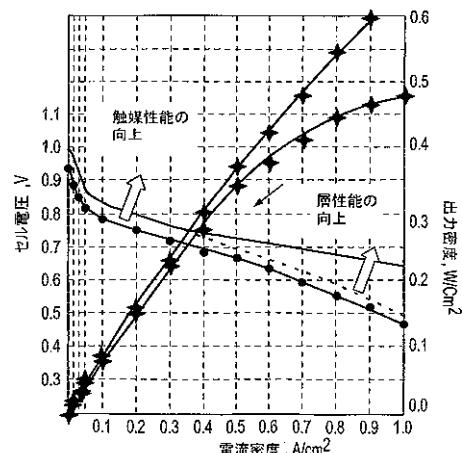
【図16】



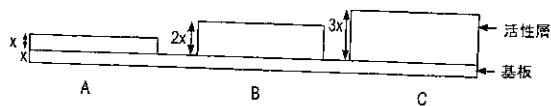
【図17】



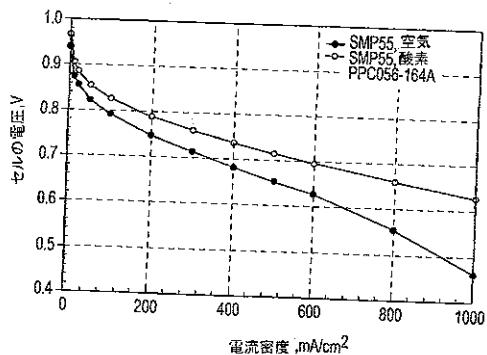
【図18】



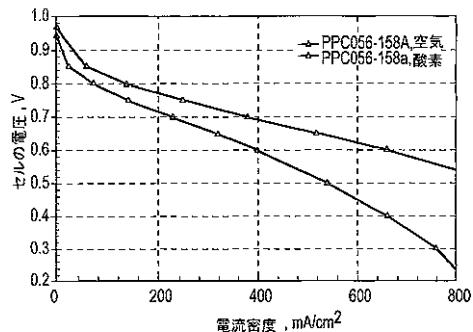
【図19】



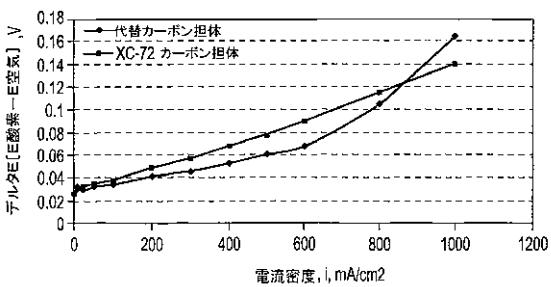
【図20】



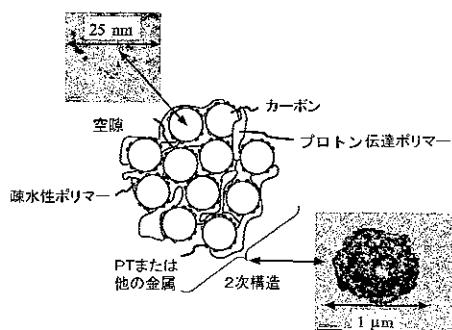
【図21】



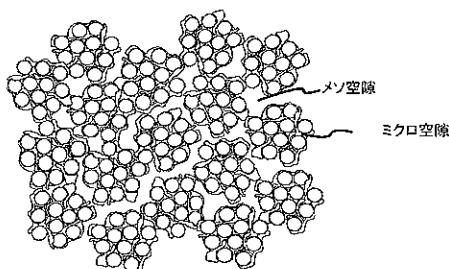
【図22】



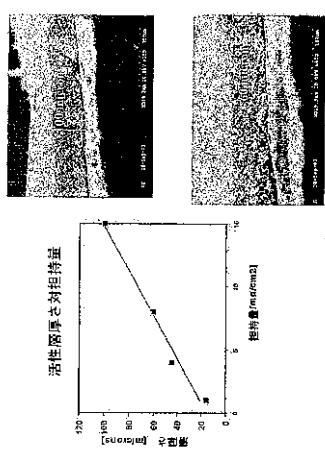
【図23】



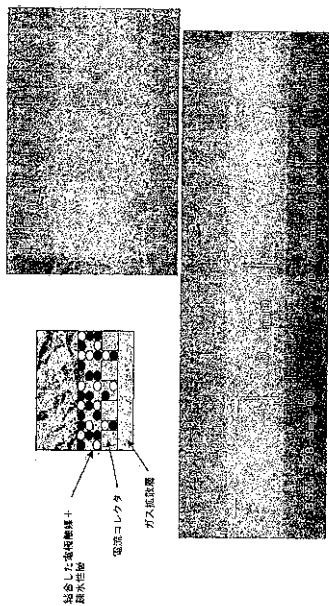
【図24】



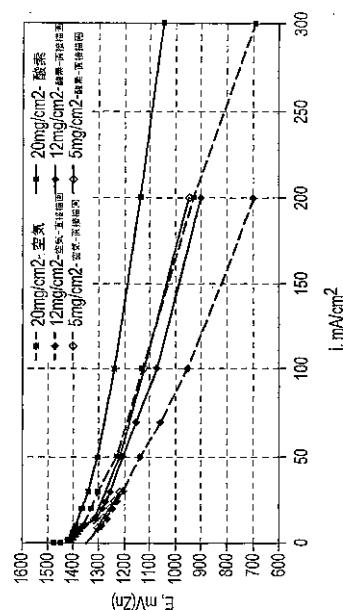
【図25】



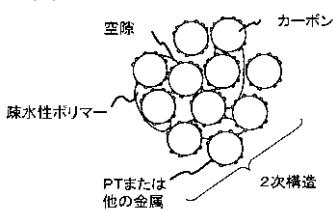
【図27】



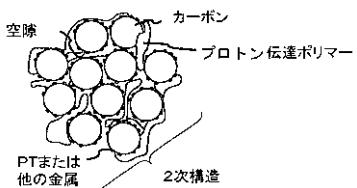
【図28】



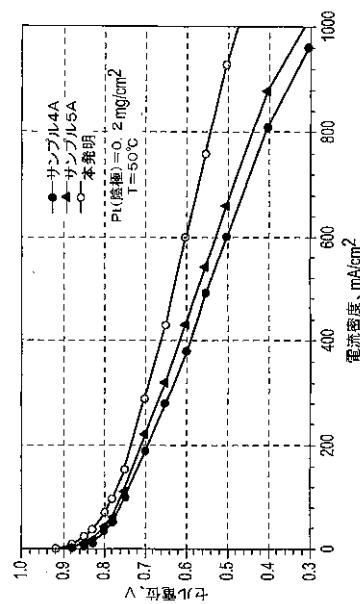
【図29】



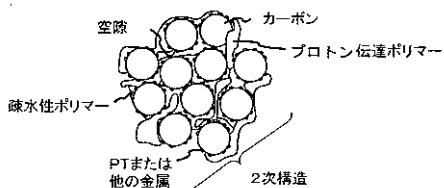
【図30】



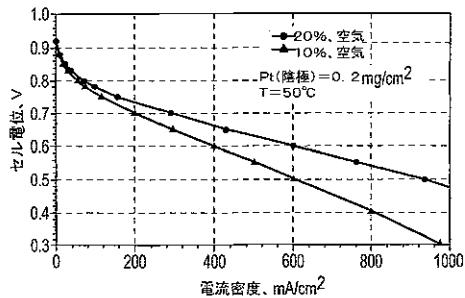
【図32】



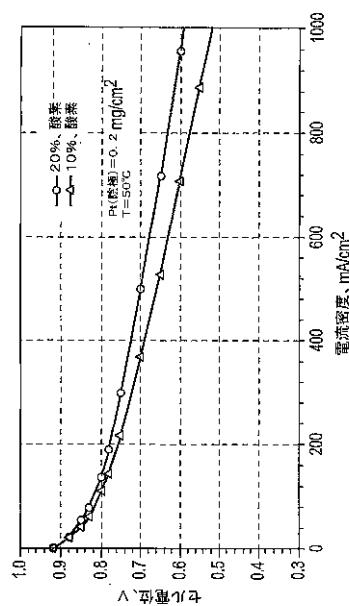
【図31】



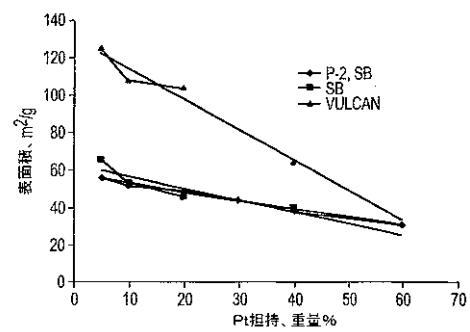
【図3-3】



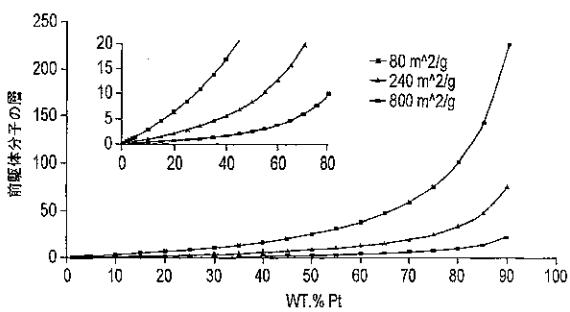
【図3-4】



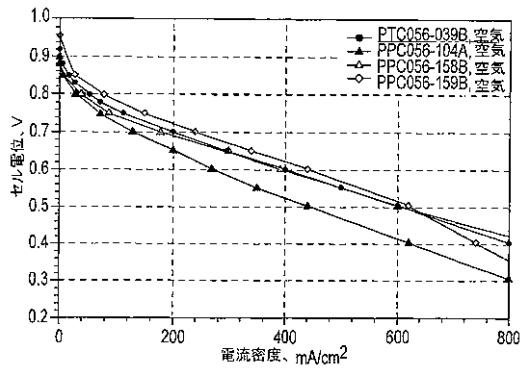
【図3-5】



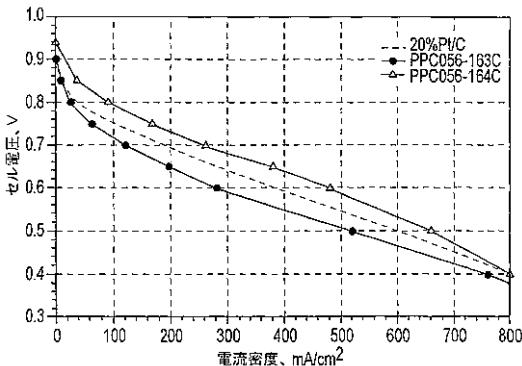
【図3-6】



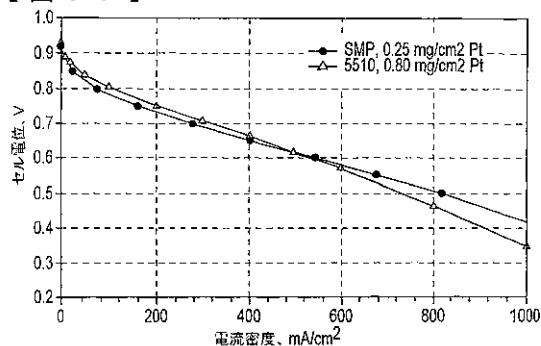
【図3-7】



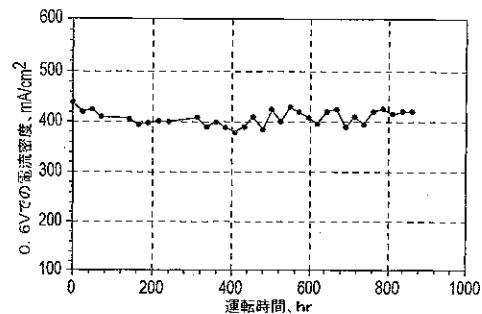
【図3-8】



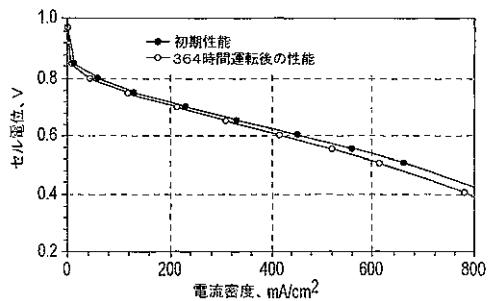
【図39】



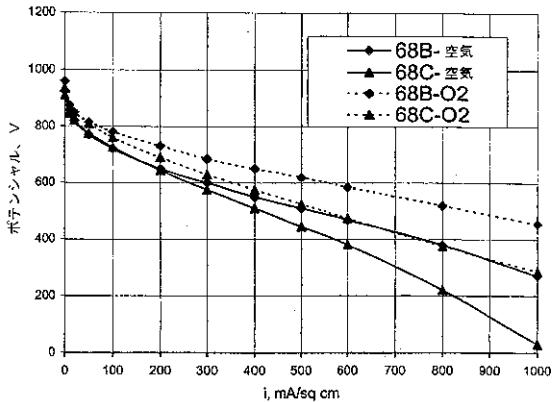
【図40】



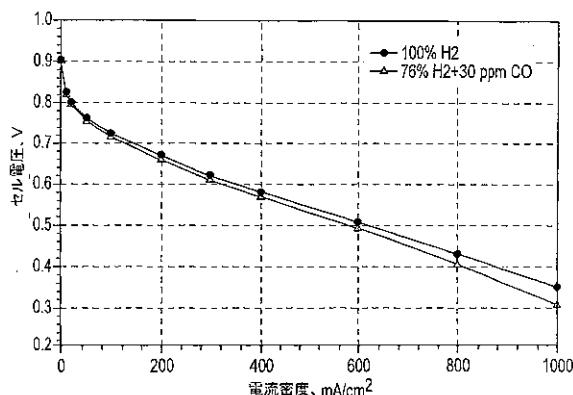
【図41】



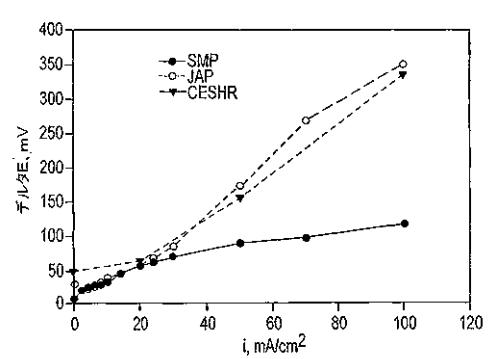
【図42】



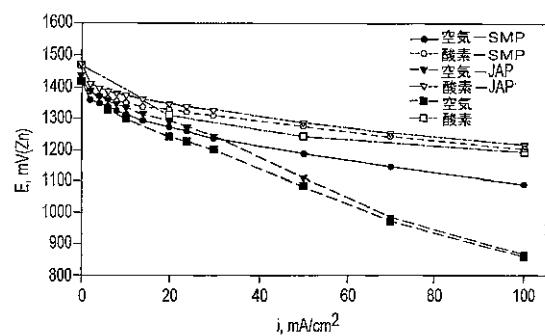
【図43】



【図45】



【図44】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
13 December 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 01/93999 A2**

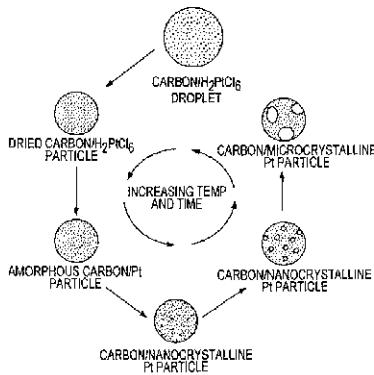
- (51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **B01J** [US/US], 11102 San Rafael Drive NE, Albuquerque, NM 87122 (US); **HAMPDEN-SMITH**, Mark, J. [US/US]; 2901 Maximilian NW, Albuquerque, NM 87104 (US); **ATANASSOVA**, Paulina [BG/US]; 8309 Tierra Serena Place NE, Albuquerque, NM 87122 (US); **ATANASSOV**, Planeta [BG/US], 8309 Tierra Serena Place NE, Albuquerque, NM 87122 (US); **KUNZE**, Klaus [DE/US]; 800 Oro Real Drive NE, Albuquerque, NM 87122 (US); **NAPOLITANO**, Paul [US/US], 5204 Wyoming Boulevard NE, Albuquerque, NM 87111 (US); **DERICOTTE**, David [US/US]; 5927 Quesada Drive NE, Albuquerque, NM 87109 (US); **BILATTA**, Rimpel [IN/US]; 7204 Cheekwood Lane NE, Albuquerque, NM 87109 (US).
- (21) International Application Number: **PCT/US01/18565**
- (22) International Filing Date: 8 June 2001 (08.06.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
 09/889,710 8 June 2000 (08.06.2000) US  
 09/815,380 22 March 2001 (22.03.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): **SUPERIOR MICROPOWDERS LLC** [US/US]; 3740 Hawkins NE, Albuquerque, NM 87109 (US).
- (72) Inventors; and  
 (75) Inventors/Applicants (for US only): **KODAS, Toivo T.**

(74) Agent: **DOCKERY**, David, F. Marsh Fischmann & Dreyfogle, LLP, 3151 South Vaughn Way, Suite 411, Aurora, CO 80014 (US).

(81) Designated States (initially): AB, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, HR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DP, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, IR, IU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, LZ, LC, US.

*[Continued on next page]*

(54) Title: ELECTROCATALYST POWDERS, METHODS FOR PRODUCING POWDERS AND DEVICES FABRICATED FROM SAME

**WO 01/93999 A2**

(57) Abstract: Electrocatalyst powders and methods for producing electrocatalyst powders, such as carbon composite electrocatalyst powders. The powders have a well controlled microstructure and morphology. The method includes forming the particles from an aerosol of precursors by heating the aerosol to a relatively low temperature, such as not greater than about 400°C.

**WO 01/93999 A2**

LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
U, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Published:  
— without international search report and to be republished  
upon receipt of that report

(84) Designated States (*regions*): ARIPO patent (GU, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian  
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, U, M), European  
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BE, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

WO 01/93999

PCT/US01/18565

**ELECTROCATALYST POWDERS,  
METHODS FOR PRODUCING POWDERS  
AND DEVICES FABRICATED FROM SAME**

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

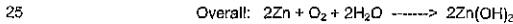
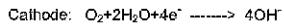
**1. Field of the Invention**

The present invention relates to particulate materials such as electrocatalyst powders for the fabrication of energy devices such as fuel cells and to methods for producing such powders, as well as products and devices incorporating the powders. The powders are preferably produced by spray processing of precursors to the particulate materials.

**10 2. Description of Related Art**

With the advent of portable and hand-held electronic devices and an increasing demand for electric automobiles due to the increased strain on non-renewable natural resources, there is a need for the rapid development of high performance, economical power systems. Such power systems require improved devices for energy storage using batteries and energy generation using fuel cells.

One type of battery which offers many competitive advantages is the zinc-air battery, which relies upon the redox couples of oxygen and zinc. Zinc-air batteries operate by adsorbing oxygen from the surrounding air and reducing the oxygen using an oxygen reduction catalyst at the cathode, referred to as the air electrode. As the oxygen is reduced, zinc metal is oxidized. The reactions of a zinc-air alkaline battery during discharge are:



Typically, the air electrodes are alternatively stacked with the zinc electrodes and are packaged in a container that is open to the air. When the battery cell discharges, oxygen is reduced to  $\text{O}^{2-}$  at the cathode while zinc metal is oxidized to  $\text{Zn}^{2+}$  at the anode. Since Zn can be electrodeposited from

WO 01/93999

PCT/US01/18565

aqueous electrolytes to replenish the anode, zinc-air batteries can be secondary batteries as well as primary batteries.

Among the advantages of secondary zinc-air batteries over other rechargeable battery systems are safety, long run time and light weight. The 5 batteries contain no toxic materials and operate at one atmosphere of pressure. They can operate as long as 10 to 14 hours, compared to 2 to 4 hours for most rechargeable lithium-ion batteries and can be stored for long periods of time without losing their charge. The light weight of zinc-air batteries leads to good power density (power per unit of weight or volume), which is ideal for portable 10 applications.

The two major problems associated with secondary zinc-air batteries, however, are limited total power and poor rechargeability/cycle lifetime. Increased power is becoming a major area of attention for battery manufacturers trying to meet the increased demands of modern electronics. Current zinc-air 15 batteries can deliver from about 200 to 450 W/kg which may enable the batteries to be used in certain low-power laptops and other portable devices that have relatively low power requirements. Most laptops and other portable electronic devices, however, require batteries that are able to provide a level of power that is higher than the capabilities of current zinc-air batteries. The main reason for 20 the low power of zinc-air batteries is believed to be related to the inefficiency of the catalytic reaction to reduce oxygen in the air electrodes. Poor accessibility of the catalyst and the local microstructural environment around the catalyst and adjoining carbon reduces the efficiency of the oxygen reduction. See, for example, P.N. Ross et al., Journal of the Electrochemical Society, Vol. 131, pg. 25 1742 (1984).

Rechargeability is also a problem with zinc-air batteries. The batteries have a short cycle life, degrading significantly in performance after about 200 recharging cycles or less. The short cycle life of zinc-air batteries is also believed to be related to the catalyst used in the air electrodes. Specifically, it is 30 believed that corrosion of the carbon used for the electrocatalyst in these systems leads to a loss in capacity and hence, a decreased discharge time.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

Primary (non-rechargeable) alkaline zinc-air batteries are currently used to power hearing aids and other devices that require low current densities over long periods of time. Zinc-air hearing aid batteries also include an air cathode and a zinc-based anode. The electrocatalyst powder is formed into a layer for the air

5 cathode which catalytically converts oxygen in the air into hydroxide ion. The hydroxide ion is then transported in an alkaline electrolyte through a separator to the anode where it reacts with zinc to form zincate ( $Zn(OH)_4^{2-}$ ) ion and zinc ion ( $Zn^{2+}$ ) and liberates electrons. Improved electrocatalyst powders at the air cathode would advantageously extend the life of such primary batteries.

10 In addition to improvements in energy storage, there is a need for improvements in environmentally friendly and economical energy production. Fuel cells are electrochemical devices which are capable of converting the energy of a chemical reaction into electrical energy without combustion and with virtually no pollution. Fuel cells are unlike batteries because fuel cells convert

15 chemical energy to electrical energy as the chemical reactants are continuously delivered to the fuel cell. When the fuel cell is off, it has zero electrical potential. As a result, fuel cells are typically used to produce a continuous source of electrical energy and compete with other forms of continuous electrical energy production such as the combustion engine, nuclear power and coal-fired power

20 stations. Different types of fuel cells are categorized by the electrolyte used in the fuel cell. The five main types of fuel cells are alkaline, molten carbonate, phosphoric acid, solid oxide and proton exchange membrane (PEM) or solid polymer fuel cells.

One of the critical requirements for these energy devices is the efficient

25 catalytic conversion of the reactants to electrical energy. A significant obstacle to the wide-scale commercialization of such devices is the need for highly efficient electrocatalyst materials for this conversion process.

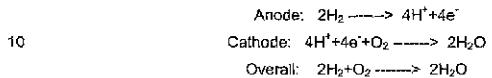
One example of a fuel cell utilizing electrocatalysts for the chemical reactions is a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). PEMFC stack

30 includes hundreds of membrane electrode assemblies (MEA's) each including a cathode and anode constructed from, for example, carbon cloth. The anode and cathode sandwich a proton exchange membrane which has a catalyst layer on

WO 01/93999

PCT/US01/18565

each side of the membrane. Power is generated when hydrogen is fed into the anode and oxygen (air) is fed into the cathode. In a reaction typically catalyzed by a platinum-based catalyst in the catalyst layer of the anode, the hydrogen ionizes to form protons and electrons. The protons are transported through the 5 proton exchange membrane to a catalyst layer on the opposite side of the membrane (the cathode) where another catalyst, typically platinum or a platinum alloy, catalyzes the reaction of the protons with oxygen to form water. The reactions can be written as follows:



The electrons formed at the anode are routed to the cathode through an electrical circuit which provides the electrical power.

The critical issues that must be addressed for the successful 15 commercialization of fuel cells are cell cost, cell performance and operating lifetime. For automotive applications improved power density is critical whereas for stationary applications higher voltage efficiencies are necessary. In terms of fuel cell cost, current fuel cell stacks employ MEA's that include platinum electrocatalysts with a loading of about 4 milligrams of platinum per square 20 centimeter of electrode on each of the anode and cathode. At a typical cell performance of 0.42 watts per square centimeter, then about 19 grams of platinum per kilowatt is required (8 mg Pt per  $cm^2$  over 0.42 watts per  $cm^2$ ). Platinum metal is very expensive and a significant cost reduction in the electrocatalyst is necessary for these cells to become economically viable. 25 However, reducing the amount of precious metal is not a suitable solution because there is also a strong demand for improved cell performance, which relies on the presence of the platinum electrocatalyst.

The major technical challenge is improving the performance of the 30 cathode with air as the oxidant. Platinum metal electrocatalysts for oxygen reduction are used in both alkaline and acid electrolyte media and are used in PEM fuel cells, alkaline fuel cells, hybrid fuel cells and others.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

The conventional synthesis of electrocatalyst powders that include active species on a support material involves several steps. First, an appropriate high surface area catalyst support (e.g., alumina, titania, silica or carbon) is impregnated with a solution containing the precursor of the active species.

5 Sufficient contact time is used for the adsorption of the active species precursor to occur and to achieve a uniform deposition of the precursor on the support surface. The catalyst is then dried to remove the solvent, for example at temperatures of 100°C to 120°C for about 2 to 12 hours. The catalyst is then heated to elevated temperatures, typically 400°C to 600°C in air, so that the

10 precursor is converted to the active species. Typically, the oxide catalysts do not require further treatment.

The foregoing method generally results in poor control over the composition and microstructure of the composite powders. The morphology and surface area of the electrocatalyst powders are characteristics that have a critical impact on the performance of the catalyst. The morphology determines the packing density and the surface area determines the type and number of surface adsorption centers where the active species are formed during synthesis of the electrocatalyst. The inability to control the fundamental electrocatalyst powder characteristics is a major obstacle for the future development of energy storage

15 and production devices.

It would be advantageous to provide a flexible production method capable of producing electrocatalyst powders which would enable control over the powder characteristics such as particle size, surface area and pore structure as well as the versatility to accommodate compositions which are either difficult or

20 impossible to produce using existing production methods. It would be particularly advantageous if such powders could be produced in large quantities on a substantially continuous basis. It would also be advantageous to provide improved devices, such as batteries and fuel cells, having thin layers and improved properties.

30

WO 01/93999

PCT/US01/18565

**BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS**

- Fig. 1 illustrates the steps of electrocatalyst particle formation according to an embodiment of the present invention.
- 5 Fig. 2 illustrates a spray dryer that is useful for the production of electrocatalyst powders according to an embodiment of the present invention.
- Fig. 3 illustrates a hybrid vertical reactor system that is useful for spray conversion to form particles according to an embodiment of the present invention.
- 10 Figs. 4(a) and (b) illustrate direct-write deposition methods according to the present invention.
- Fig. 5 illustrates the 3-phase boundary of an energy device such as a battery or fuel cell.
- Fig. 6 illustrates an air cathode according to an embodiment of the present invention.
- 15 Fig. 7 illustrates an air cathode according to another embodiment of the present invention.
- Fig. 8 illustrates an air cathode according to another embodiment of the present invention.
- Fig. 9 illustrates an air cathode according to another embodiment of the present invention.
- 20 Fig. 10 illustrates an air cathode according to another embodiment of the present invention.
- Fig. 11 illustrates an air cathode according to an embodiment of the present invention including a plurality of monolayers constituting the electrode.
- 25 25 Figs. 12(a) and (b) illustrate the incorporation of a carbon dioxide reduction layer into an air cathode according to the present invention.
- Figs. 13(a) and (b) illustrate a zinc-air battery according to an embodiment of the present invention.
- Fig. 14 schematically illustrates a membrane electrode assembly.
- 30 Fig. 15 illustrates a cross-section of a membrane electrode assembly.
- Fig. 16 illustrates polarization curves for membrane electrode assemblies.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

- Fig. 17 illustrates a polarization curve for a membrane electrode assembly.
- Fig. 18 illustrates a polarization curve and power curve for a membrane electrode assembly.
- 5 Fig. 19 illustrates active layers of having varying thickness.
- Fig. 20 illustrates a polarization curve for a membrane electrode assembly.
- Fig. 21 illustrates a polarization curve for a membrane electrode assembly.
- 10 Fig. 22 illustrates a difference plot between air and oxygen polarization curves for a membrane electrode assembly.
- Fig. 23 illustrates a particle structure according to an embodiment of the present invention.
- Fig. 24 illustrates a layered structure according to an embodiment of the 15 present invention.
- Fig. 25 illustrates layer thickness as a function of particle loading for layers deposited according to the present invention.
- Fig. 26 illustrates particle layers deposited according to the present invention.
- 20 Fig. 27 illustrates a gas diffusion electrode deposited according to the present invention.
- Fig. 28 illustrates a difference plot between air and oxygen polarization curves for a membrane electrode assembly.
- Fig. 29 illustrates a particle structure including a polymer phase according 25 to an embodiment of the present invention.
- Fig. 30 illustrates a particle structure including a polymer phase according to an embodiment of the present invention.
- Fig. 31 illustrates a particle structure including a polymer phase according to an embodiment of the present invention.
- 30 Fig. 32 illustrates a polarization curve for a membrane electrode assembly according to the present invention.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

- Fig. 33 illustrates a polarization curve for a membrane electrode assembly according to the present invention.
- Fig. 34 illustrates a polarization curve for a membrane electrode assembly according to the present invention.
- 5 Fig. 35 illustrates surface area as a function of platinum loading for an electrocatalyst.
- Fig. 36 illustrates the relationship between amount of precursor and support surface area.
- Fig. 37 illustrates a polarization curve for a membrane electrode assembly
- 10 in accordance with an embodiment of the present invention.
- Fig. 38 illustrates a polarization curve for a membrane electrode assembly in accordance with an embodiment of the present invention.
- Fig. 39 illustrates a polarization curve for a membrane electrode assembly in accordance with an embodiment of the present invention
- 15 Fig. 40 illustrates the performance of membrane electrode assembly over time in accordance with an embodiment of the present invention.
- Fig. 41 illustrates the performance of membrane electrode assembly over time in accordance with an embodiment of the present invention.
- Fig. 42 illustrates the affect of breaking secondary structure of
- 20 electrocatalyst particles on the performance of membrane electrode assembly.
- Fig. 43 illustrates a polarization curve for a membrane electrode assembly in accordance with an embodiment of the present invention.
- Fig. 44 illustrate the performance of a membrane electrode assembly according to an embodiment of the present invention.
- 25 Fig. 45 illustrates the performance of a membrane electrode assembly according to an embodiment of the present invention.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention is generally directed to powders useful in the construction of energy devices, such as electrocatalyst powders useful in fuel cells and batteries, and to methods for producing the powders. One preferred embodiment of the present invention is directed to composite electrocatalyst

WO 01/93999

PCT/US01/18565

powders that are useful in batteries and fuel cells for catalyzing chemical reactions. The present invention is also directed to novel devices fabricated using the powders. One example is a fuel cell, such as a PEM fuel cell. Another example is a primary metal-air battery that utilizes an air cathode to reduce oxygen. The materials according to the present invention can advantageously be formed into thin layers using direct write deposition techniques to form unique structures.

According to one embodiment, the present invention is directed to composite electrocatalyst particles. As used herein, composite electrocatalyst 10 powders or particles are those that include within the individual particles at least a first active species phase, such as a metal or a metal oxide that is dispersed on a support phase, such as carbon or a metal oxide. The composite powders of the present invention are not mere physical admixtures of different particles, but are comprised of particles that include both an active species phase and a 15 support phase. The compositions and ratios of the particle components can be varied independently and various combinations of carbons, metals, metal alloys, metal oxides, mixed metal oxides, organometallic compounds and their partial pyrolysis products can be produced as may be required for a particular application. One embodiment of the present invention is directed to composite 20 electrocatalyst particles with two or more different materials as the active species. As an example, combinations of Ag and MnO<sub>x</sub> supported on carbon can be useful for some electrocatalytic applications. Other examples of multiple active species are mixtures of porphyrins, partially decomposed porphyrins, Co and CoO. Although carbon is a preferred material for the support phase, other 25 materials such as metal oxides can also be useful for some electrocatalytic applications.

According to one embodiment of the present invention, the electrocatalyst powder includes composite metal-carbon electrocatalyst particles. The composite metal-carbon electrocatalyst particles include an active species of at 30 least a first metal phase dispersed on a carbon support phase. The metal phase can include any metal and the particularly preferred metal will depend upon the application of the powder. The metal phase can be a metal alloy wherein a first

WO 01/93999

PCT/US01/18565

metal is alloyed with one or more alloying elements. As used herein, the term metal alloy includes intermetallic compounds between two or more metals. For example, the term platinum metal phase refers to a platinum alloy or intermetallic, as well as pure platinum metal. The metal-carbon electrocatalyst 5 powders can also include two or more metals dispersed on the support as separate phases.

PREFERRED metals for the electrocatalytically active species include the platinum group metals and noble metals, particularly Pt, Ag, Pd, Ru, Os and their alloys. The metal phase can also include a metal selected from the group Ni, 10 Rh, Ir, Co, Cr, Mo, W, V, Nb, Al, Ta, Ti, Zr, Hf, Zn, Fe, Cu, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, La, lanthanide metals and combinations or alloys of these metals. Preferred metal alloys for use according to the present invention include alloys of Pt with other metals, such as Ru, Os, Cr, Ni, Mn and Co. Particularly preferred among these is Pt-Ru for use in hydrogen anodes and Pt-Cr-Co for use in oxygen 15 cathodes.

Another preferred embodiment of the present invention is directed to metal oxide-carbon composite electrocatalyst particles which include an active metal oxide species dispersed on a carbon support. The metal oxide active species phase can be selected from the oxides of the transition metals, 20 preferably those existing in oxides of variable oxidation states, and most preferably from those having an oxygen deficiency in their crystalline structure.

For example, the dispersed metal oxide can be an oxide of the metals Au, 25 Ag, Pt, Pd, Ni, Co, Rh, Ru, Fe, Mn, Cr, Mo, Re, W, Ta, Nb, V, Hf, Zr, Ti or Al. A particularly preferred metal oxide according to the present invention is manganese oxide ( $MnO_x$ , where x is 1 to 2). The dispersed active phase can include a mixture of different oxides, solid solutions of two or more different metal oxides or double oxides. The metal oxides can be stoichiometric or non-stoichiometric and can be mixtures of oxides of one metal having different 30 oxidation states. The metal oxides can also be amorphous.

For some applications such as secondary metal-air batteries, examples of 30 electrocatalyst materials that can be used to catalyze the reduction and oxidation reactions according to the present invention include oxygen deficient metal

WO 01/93999

PCT/US01/18565

oxides and metal oxides capable of undergoing reduction/oxidation reactions due to variations in the oxidation states of the metals contained in the metal oxide. Some compounds are multi-functional, providing numerous attributes in one compound. Such oxides do not necessarily have to be dispersed on a support phase.

For example, perovskite phase oxides can be used according to the present invention for electrocatalysts wherein the oxides provide electrocatalytic activity, a high surface area and electrical conductivity. Specific examples of such perovskite phase oxides include  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  (where x is from 0 to 1) and  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  (where x is from 0 to 1). One particularly preferred metal oxide electrocatalyst according to the present invention is an oxygen-deficient cobalt-nickel oxide,  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ , which is useful for electrodes in metal hydride batteries. Other metal oxides within this category include spinels of the general formula  $\text{AB}_2\text{O}_4$  where A is selected from divalent metals such as Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Ru, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Eu, Sm, Sn, Zn, Cd, Hg or combinations thereof and B is selected from trivalent metals such as Co, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Y, Sc, lanthanide metals or combinations thereof. Other useful metal oxides include manganese oxides, nickel oxides, cobalt oxides, iron oxides, titanium oxides, zirconium oxides, zinc oxides, indium oxide, indium tin oxide, gallium oxides and metal gallates, ruthenium oxides and metal ruthenates, chromium, molybdenum and tungsten oxides, copper oxides and copper containing perovskite phase metal oxides, vanadium, niobium and tantalum oxides.

A further class of catalysts that can be useful according to the present invention are those derived from molecular compounds that are either dispersed on a support phase or that have no support phase. Examples of such materials are metal porphyrin complexes which catalyze the reduction of  $\text{O}_2$  to  $\text{OH}^-$  but are oxidized during the oxidation of  $\text{OH}^-$ . These species are suitable for primary batteries and fuel cells such as alkaline fuel cells. Included in this group are metal porphyrin complexes of Co, Fe, Zn, Ni, Cu, Pd, Pt, Sn, Mo, Mn, Os, Ir and Ru. Other metal ligand complexes can be active in these catalytic oxidation and reduction reactions and can be formed by the methods described herein. Such

WO 01/93999

PCT/US01/18565

metal ligands can be selected from the class of N4-metal chelates, represented by porphyrins, tetraazaanulens, phthalocyanines and other chelating agents. In some cases the organic ligands are active in catalyzing reduction and oxidation reactions. In some cases the ligands are active when they remain intact, as 5 might be the case for an intact porphyrin ring system, or they might be partially reacted during thermal processing to form a different species that could also be active in the catalytic reactions. An example is the reaction product derived from porphyrins or other organic compounds.

Carbon is required for the reduction of O<sub>2</sub> to OH<sup>-</sup> and is believed to be 10 involved in the reduction of peroxide to hydroxide ion. Other carbon based active species include homo- and hetero- fullerenes and carbon nanotube based materials.

Powders of metals and metal alloys (including intermetallic compounds) 15 are also useful for electrodes, particularly anodes in certain battery cells. Examples of such metal compounds include LaNi<sub>x</sub>, La-Ni-Co-Al, Nd-Ce-Ni-Co-Al and V-Ti-Cr-Ni.

In addition to the electrocatalytic powders, other fine powders are useful 20 for fabricating energy device components according to the present invention. Among these are the supporting materials, hydrophobic materials, electroconductive materials and insulator materials such as dielectrics for separating membranes. For example, metals such as silver (Ag) and nickel (Ni) are useful for the current collectors in battery cells.

According to one embodiment of the present invention, the particles, such 25 as carbon particles or electrocatalyst particles, are polymer-modified with a polymer, for example a tetrafluoroethylene (TFE) fluorocarbon polymer such as TEFLON (E.I. duPont de Nemours, Wilmington, DE) or a proton conducting polymer such as a sulfonated perfluorohydrocarbon polymer (e.g., NAFION, E.I. duPont de Nemours, Wilmington, DE). Polymer-modified carbon particles can be used, for example, to form hydrophobic layers in an energy device, as is 30 discussed below. The hydrophobicity can be controlled by controlling the ratio of TEFLON to carbon. For some applications, TEFLON can also be incorporated in electrocatalyst particles to form polymer modified electrocatalyst particles.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

The composite electrocatalyst powders discussed above include a secondary support phase, consisting of agglomerates of smaller primary particles such as carbon or metal oxide, which supports the active species. Two or more types of primary particles can be mixed to form the secondary support phase. As an example, two or more types of particulate carbon (e.g., amorphous and graphitic) can be combined to form the secondary support phase. The two types of particulate carbon can have different performance characteristics that combine to enhance the performance of the catalyst.

It is an advantage of the present invention that the composition of the electrocatalyst particles can be homogeneous. A degree of homogeneity in materials is often not obtainable by traditional forming methods such as liquid precipitation. However, it is also possible to intentionally provide compositional gradients within the electrocatalyst particles. For example, the active species concentration in a composite particle can be higher or lower at the surface of the support phase than near the center and gradients corresponding to compositional changes of 10 to 100 weight percent can be obtained. When the particles are deposited by direct-write deposition, discussed herein below, the particles retain their structural morphology and therefore the functionality of the compositional gradient can be exploited.

In addition, the electrocatalyst particles can have a high purity, thereby increasing the electrocatalytic activity. Many impurities in prior art electrocatalyst powders are derived from the precursors and from surfactants. The electrocatalyst particles of the present invention can advantageously have less than 1 atomic percent surface impurities, as measured by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

The preferred form of carbon for crystalline supported active species are those which are amorphous. The preferred carbons for supported metals like Pt are carbons that are crystalline since Pt dispersion is favored by reduced carbon surfaces with substantially no surface hydroxyls. For supported MnO<sub>x</sub>, it is also preferred to have a crystalline carbon support. Preferably, the crystallinity of the primary particles constituting the support phase is controlled through the selection of materials chosen for a specific application. Graphitic carbon is

WO 01/93999

PCT/US01/18565

preferred for long term operational stability of fuel cells and batteries. Amorphous carbon is preferred when a smaller crystallite size is desired for the supported active species.

The overall density of the secondary support phase (i.e., the 5 agglomerated primary particles) in the composite particles is related to the porosity of the support phase. It is preferred that the accessible (e.g., open) porosity in the composite electrocatalyst particles is from about 5 to 98 percent and more preferably is at least about 40 percent and even more preferably is at least about 60 percent. The pore size distribution in the secondary support 10 phase can also be controlled and the average pore size is preferably from about 10 to about 100 nanometers, such as from about 10 to 20 nanometers. In addition, it is preferred that the average internal pore size is not greater than about 20 nanometers and more preferably is not greater than about 15 nanometers. High porosity is advantageous for rapid transport of species into 15 and out of the secondary structures. Lower particle densities also allow easier suspension of the particles for printing techniques such as ink-jet deposition where suspension of particles for long periods is required. As an example, an aerogel carbon or metal oxide can have a density much lower than 1 g/cm<sup>3</sup>.

Agglomeration of the electrocatalyst particles can affect the properties of 20 the powder batch such as the ability to disperse the powder into liquids used to deposit the particles. It is therefore preferred that minimal agglomeration of the particles exist in the powder batch.

It is also an advantage of the present invention that the electrocatalyst 25 particles are substantially spherical in shape. That is, the particles are preferably not jagged or irregular in shape. Spherical particles can advantageously be deposited using a variety of techniques, including direct write deposition, and can form layers that are thin and have a high packing density.

In addition, the composite electrocatalyst powders according to the present invention preferably have a surface area of at least about 10 m<sup>2</sup>/g, more 30 preferably at least about 25 m<sup>2</sup>/g, more preferably at least about 90 m<sup>2</sup>/g and even more preferably at least about 600 m<sup>2</sup>/g. Surface area is typically measured using the BET nitrogen adsorption method which is indicative of the

WO 01/93999

PCT/US01/18565

surface area of the powder, including the internal surface area of accessible pores within the catalyst particles. High surface area combined with high dispersion of the active species generally leads to increased catalytic activity.

According to one embodiment of the present invention, the composite electrocatalyst particles preferably include a carbon support with at least about 1 weight percent active species, more preferably at least about 5 weight percent active species and even more preferably at least about 10 weight percent of the catalytically active species dispersed on the support surface. In one embodiment, the particles include from about 20 to about 40 weight percent of the active species phase. It has been found that such compositional levels give rise to the most advantageous electrocatalyst properties for many applications. However, the preferred level of the active species dispersed on the carbon support will depend upon the total surface area of the carbon, the type of active species and the application of the powder. A carbon support having a low surface area will require a lower percentage of active species on its surface to achieve a similar surface concentration of the active species compared to a support with higher surface area and higher active species loading.

It is preferred that the average size of the active species phase dispersed on the support phase is such that the particles include small single crystals or crystallite clusters, collectively referred to herein as clusters. According to one embodiment, the average active species cluster size is preferably not greater than about 10 nanometers, more preferably is not greater than about 4 nanometers and even more preferably is not greater than about 3 nanometers. In one embodiment, the average cluster size is from about 0.5 to 5 nanometers.

According to another embodiment of the present invention, at least about 50 percent by number, more preferably at least about 60 percent by number and even more preferably at least about 70 percent by number of the active species clusters have a size of not greater than about 3 nanometers. Composite electrocatalyst powders having a dispersed active species with such small crystallite clusters advantageously have enhanced catalytic properties as compared to composite powders comprising an active species phase having larger clusters. The method of the present invention advantageously permits

WO 01/93999

PCT/US01/18565

control over the crystallinity by controlling the reaction temperature and/or residence time during particle formation.

When the active species includes a metal, the oxidation state of the metal in the metal phase is preferably close to zero, i.e., a pure metal. It is believed  
5 that higher oxidation states are detrimental to electrocatalyst powder activity. The method of the present invention advantageously enables good control over the oxidation state of the metal.

The electrocatalyst powders of the present invention preferably have a well-controlled particle size. According to one embodiment of the present  
10 invention, the volume average particle size is not greater than about 100  $\mu\text{m}$ , preferably is not greater than about 30  $\mu\text{m}$ , more preferably is not greater than about 20  $\mu\text{m}$  and even more preferably is not greater than about 10  $\mu\text{m}$ . Further, it is preferred that the volume average particle size is at least about 0.3  
15  $\mu\text{m}$ , more preferably is at least about 0.5  $\mu\text{m}$  and even more preferably is at least about 1  $\mu\text{m}$ , such as from about 1  $\mu\text{m}$  to about 10  $\mu\text{m}$ . As used herein, the average particle size is the median particle size ( $d_{50}$ ). Powder batches having an  
20 unique energy devices such as batteries and fuel cells according to the present invention.

The particle size distributions of the secondary support phase, the primary particles, and the active species are important in determining catalytic performance and can be well controlled according to the present invention. Narrower particle size distributions are preferred for the secondary support  
25 phase to allow deposition of the particles through a narrow orifice without clogging and to enable the formation of thin layers. For example, it is preferred that at least about 50 volume percent of the particles have a size of not greater than about two times the volume average particle size and it is more preferred that at least about 75 volume percent of the particles have a size of not greater  
30 than about two times the volume average particle size. The particle size

WO 01/93999

PCT/US01/18565

distribution can be bimodal or trimodal which can advantageously provide improved packing density.

The powders produced by the processes described herein, namely spray processing, can include some agglomerates of spherical particles.

5 Micrometer-sized particles often form soft agglomerates as a result of their high surface energy. Such soft agglomerates may be dispersed by treatments such as exposure to ultrasound in a liquid medium or sieving. The particle size distributions described herein are measured by mixing samples of the powders in a medium such as water with a surfactant and a short exposure to ultrasound 10 through either an ultrasonic bath or horn. The ultrasonic horn supplies sufficient energy to disperse the soft agglomerates into the primary spherical particles. The primary particle size distribution is then measured by light scattering, such as in a MICROTAC particle size analyzer (Honeywell Industrial Automation and Control, Fort Washington, PA).

15 In one aspect, the present invention provides a method for preparing an electrocatalyst powder batch. A liquid precursor is converted to aerosol form and liquid from the droplets in the aerosol is then removed to permit formation of the desired particles in a dispersed state.

The method for the production of the composite electrocatalyst powders 20 according to the present invention, referred to herein as spray processing, spray conversion or spray pyrolysis, generally includes the steps of: providing a liquid precursor which, in the case of composite particles, includes a precursor to the support phase (e.g., carbon) and a precursor to the active species; atomizing the precursor to form a suspension of liquid precursor droplets; and removing liquid 25 from liquid precursor droplets to form the powder. For electrocatalysts that are not supported, the precursor to the support phase is not necessary. Typically, at least one component of the liquid precursor is chemically converted into a desired component of the powder. According to the present invention, the drying of the precursors and the conversion to a catalytically active species are 30 advantageously combined in one step, where both the removal of the solvent and the conversion of a precursor to the active species occur essentially simultaneously. Combined with a short reaction time, this enables control over

WO 01/93999

PCT/US01/18565

the distribution of the active species on the support, the oxidation state of the active species and the crystallinity of the active species. By varying reaction time, temperature, type of support material and type of precursors, the method of the present invention can produce catalyst morphologies and active species structures which yield improved catalytic performance.

More specifically, one important aspect of the method of the present invention is that the supported electrocatalyst particles are formed while the precursor to the active species phase is in intimate contact with the surface of the primary particles that constitute the support phase.

Another important aspect of the method in accordance with the present invention is that the active species precursor is rapidly reacted on the surface of the primary support particles. The reaction and formation of the active species occurs over a very short period of time such that the growth of large active species clusters is reduced and the migration of the active species clusters on the support surface is reduced. Preferably, the active species precursor is exposed to the elevated reaction temperature to form the active species for not more than about 600 seconds, more preferably not more than about 300 seconds, even more preferably not more than about 100 seconds and even more preferably not greater than about 10 seconds. The means by which the active species precursor is reacted is discussed in detail below.

Another unique aspect of spray processing according to the present invention is the simultaneous formation of a secondary support phase such as carbon. The secondary support phase forms as a result of the formation and drying of the droplets during spray processing and the characteristics of the primary support particles such as particle size, particle size distribution and surface area influence the properties of the support phase.

The spray processing methods for electrocatalyst production according to the present invention can be grouped by reference to several different attributes. These attributes include: vertical or horizontal system (with respect to main gas flow direction); type of atomizer (e.g., submerged ultrasonic, ultrasonic nozzle, two-fluid nozzle, single pressurized fluid); type of flow (e.g., laminar with no mixing, turbulent with no mixing, co-current of droplets and hot gas,

WO 01/93999

PCT/US01/18565

countercurrent of droplets and gas or mixed flow); type of gas heating (e.g., hot system walls, hot gas introduction, combined hot gas and hot wall, plasma or flame); and type of powder collection system (e.g., cyclone, bag house, electrostatic or settling).

- 5        Spray processing according to one embodiment of the present invention starts with a precursor solution (e.g., colloidal carbon and Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> for the production Pt/C electrocatalyst powder) that is atomized to form droplets. The droplets are passed through a heated zone in which the solvent evaporates and the precursors react to form the desired material, which is collected from the gas  
10 stream on a filter or with a cyclone. When the droplets are in the heated zone the precursors decompose and crystallize into the particulate product. The active species phase crystallite size can be controlled through control of the temperature of the hot zone and the residence time that the particles are in the hot zone.  
15        For example, metal/carbon and metal oxide/carbon electrocatalyst powders can be prepared by starting with an aqueous-based precursor liquid consisting of colloidal carbon and a dissolved metal salt. The processing temperature of the precursor droplets can be controlled so the metal salt precursor decomposes leaving the carbon intact. A schematic illustrating the  
20 formation of a Pt/carbon electrocatalyst particle is illustrated in Fig. 1.

The first step in the process is the evaporation of the solvent (typically water) as the droplet is heated resulting in a particle of dried solids and metal salts. A number of methods to deliver heat to the particle are possible: horizontal hot-wall tubular reactors, spray drier and vertical tubular reactors can  
25 be used. Plasma, flame, laser and other reactors can be viewed as variations of these. As the particles experience either higher temperature or longer time at a specific temperature, the metal precursor decomposes. Using the spray conversion method of the present invention, the temperature and time that the particles experience can be controlled and therefore the degree of crystallinity  
30 and dispersion of the metal particles supported on the carbon can also be controlled.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

The manner in which the precursor droplets are generated has significant influence over the characteristics of the final electrocatalyst powder as well as the rate of aerosol generation. The characteristics determined by the generator include the size and spread of the particle (droplet) size distribution (PSD) and 5 the rate of atomization of a specific fluid. In extreme cases, some generators cannot atomize fluids with even moderate particle loadings or high viscosities.

Several atomization methods exist, each with advantages and disadvantages, for atomization of feed streams containing suspended particulates like carbon including: ultrasonic transducers (usually 1-3 MHz 10 frequency); ultrasonic nozzles (10-150 KHz); two-fluid nozzles; and pressure atomizers, as well as others known in the art.

Two basic disc configurations, planar and point source, can be used to atomize fluids with submerged ultrasonic transducers. In one embodiment, scale-up of submerged ultrasonic transducers can be based on placing a large 15 number of piezoelectrics in an array in a fluid. Scale-up of nozzle systems can be accomplished by either selecting a nozzle with a larger capacity or by increasing the number of units used in parallel. Typically, particles produced by nozzles are larger than those produced by ultrasonic atomizers. Particle size is also dependent on the gas flow rate. For a fixed liquid flow rate, an increased 20 airflow decreases particle size and a decreased airflow increases particle size. It is difficult to change particle size without varying the liquid or airflow rates. However, two-fluid nozzles have the ability to process larger volumes of liquid per time than ultrasonic atomizers.

Ultrasonic spray nozzles have some advantages over single or two-fluid 25 nozzles. Ultrasonic nozzles use high frequency energy to atomize a fluid. The primary advantage is the low velocity of the spray leaving the nozzle and lack of associated gas flow. The nozzles are available in various orifice sizes and orifice diameters that allow the system to be scaled for various production capacities. In general, higher frequency nozzles are physically smaller, produce smaller 30 droplets, and have a lower flow capacity than nozzles that operate at lower frequencies. The drawback to this system of scaling is that increasing the nozzle size increases the particle size. If a particular particle size is required, then the

WO 01/93999

PCT/US01/18565

maximum production rate per nozzle is set. If desired production exceeds the nozzle's maximum production rate, additional nozzles or complete production units will be required to achieve desired production rates.

The shape of the atomizing surface determines the shape and spread of the spray pattern. Several types of atomizing nozzle surface shapes are available including conical, microspray and flat. The conical atomizing surface provides the greatest atomizing capability and has a large spray envelope. The flat atomizing surface provides almost as much flow as the conical but limits the overall diameter of the spray. The microspray atomizing surface is for very low flow rates where narrow spray patterns are needed. These nozzles are preferred for configurations where minimal gas flow is required in association with the droplets.

Particulate carbon suspensions that are often used for spray conversion production according to the present invention present several problems with atomization. Submerged ultrasonic atomizers re-circulate the suspension through the generation chamber and the suspension concentrates over time. Further, some fraction of the liquid atomizes without carrying the suspended colloid. Other problems encountered when using submerged ultrasonic transducers is the coating of the transducer discs with the particles over time. Finally, the generation rate of carbon suspensions is very low on submerged ultrasonic transducer discs. This is at least in part due to energy being absorbed or reflected by the suspended particles.

Submerged ultrasonic transducers are preferred for precursor compositions having a low particulate carbon content, such as less than 40 wt.%, more preferably less than 20 wt. % and even more preferably less than 10 wt.% carbon in the final electrocatalyst. They are also preferred for any material product that is formed from dissolved precursors as opposed to particulate precursors.

Several configurations for introducing the aerosol produced from the nozzle into a carrier gas stream were tested on horizontal, tubular hot-wall furnaces. Process yields were improved from 40% to 60% of theoretical production rates by varying in inlet geometry, carrier gas flow rate, and precursor

WO 01/93999

PCT/US01/18565

flow rates. The majority of losses occur upon introducing the aerosol into the furnace. In contrast, the submerged ultrasonic systems with 9 transducers provided production rates of only about 1 to 0.4 grams per hour. The production rates described can be compared with those of a pure metal derived from a dissolved precursor for the same 9-transducer system, which is typically 10 grams per hour. The low production rates for the metal carbon precursor composition are due to the poor atomization of carbon suspensions with submerged ultrasonics.

Two-fluid nozzles are a common means of producing aerosol sprays and are used in many commercial applications typically in conjunction with spray drying processes. Large shearing forces that are generated when a low-velocity liquid stream encounters a high-velocity gas stream accomplish atomization. A direct result of this interaction is that the particle size characteristics of the aerosol are dependent on the flow rate of the gas. Thus, particle characteristics cannot be de-coupled from the carrier gas flow rate. The velocity of the particles as they leave the generation zone can be quite large which may lead to unwanted particle losses due to impaction. The aerosol also leaves the nozzle in a characteristic pattern, typically conical, and this may require that the dimension of the reactor be greater than some minimum value to prevent unwanted losses on the walls of the system.

The atomized precursor must then be heated to remove solvents and react precursor components. For example, a horizontal hot-wall tubular reactor allows the heating of a gas stream to a desired temperature. Energy is delivered to the system by maintaining a fixed boundary temperature at the wall of the reactor and the maximum temperature of the gas is the wall temperature. Heat transfer within a hot wall reactor must occur through the bulk of the gas. Buoyant forces that occur naturally in horizontal hot wall reactors aid this transfer. The mixing also helps to improve the radial homogeneity of the gas stream. Passive or active mixing of the gas can also aid in increasing heat transfer.

Maximum temperatures and heating rates can be controlled independently of the inlet stream with small changes in residence time. The heating rate of the inlet stream can be controlled using a multi-zone furnace.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

The preferred use of a horizontal hot-wall reactor according to the present invention is to produce product particles (secondary structures) with a size of less than about 5  $\mu\text{m}$  where settling of particles is not a cause of significant losses. The disadvantage is the poor ability of submerged ultrasonic atomization to atomize particulate carbons. For this reason this approach is preferred for products with high metal loadings corresponding to low carbon contents where atomization is sufficient to enable economical production.

in one embodiment, for very low carbon loadings, a horizontal hot-wall reactor can be used in conjunction with submerged ultrasonic transducers. In another embodiment, the horizontal hot-wall reactor can be used with a two fluid nozzle atomizer. This approach is preferred for products with sizes less than 5  $\mu\text{m}$ , because of the ability to atomize particulate carbons, and feed streams containing higher levels of carbon. The major disadvantage of this approach for particles less than 5  $\mu\text{m}$  is the low aerosol loading (low mass of product per volume of gas) making this an expensive method for powder production.

A horizontal hot-wall reactor can also be used with ultrasonic nozzle (horn) atomization techniques. This approach allows atomization of particulate carbons. The major disadvantage is the large droplet size, which leads to losses of materials on reactor walls and other surfaces making this an expensive method for powder production.

Spray conversion systems in the configuration of a spray drier are the preferred production method for large quantities of electrocatalyst according to the present invention. Spray drying is a process wherein powders are produced by atomizing a solids-containing liquid precursor to produce droplets and evaporating the liquid to produce a dry aerosol wherein thermal decomposition may take place to produce a final desired powder. The residence time in the spray drier is the average time the process gas spends in the drying vessel as calculated by the vessel volume divided by the process gas flow using the outlet gas conditions. The peak excursion temperature in the spray drier is the maximum temperature of a particle, averaged throughout its diameter, while being processed/dried.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

Three types of spray dryer systems are useful for the spray drying of electrocatalyst powders according to the present invention. An open system is useful for general spray drying of electrocatalyst powders using air as an aerosol carrier gas and an aqueous feed solution as a droplet precursor. A closed system is useful for spray drying of electrocatalyst powders using an aerosol carrier gas other than air and/or a non-aqueous or a semi-non-aqueous feed solution as a droplet precursor. A semi-closed system including a self-inertizing system is useful for spray drying of electrocatalyst powders that require an inert atmosphere and/or are potentially flammable.

Two basic spray drying design types are useful for the production of electrocatalyst powders. The co-current design type is useful for electrocatalyst powders that are sensitive to high temperature excursions (e.g., greater than 350°C) or require a rotary atomizing technique. Mixed flow type spray dryers are useful for producing powders that require relatively high temperature excursions (e.g., greater than 350°C) or require turbulent mixing forces.

In a co-current spray dryer the hot gas is introduced from the top of the unit, where the droplets are generated with a two-fluid nozzle. The temperature a particle is exposed to in co-current dryers is at best that of the outlet. Typically, the outlet temperature is limited to about 200° C, although some designs allow higher temperatures. In addition, since the particles experience the lowest temperature in the beginning of the time-temperature curve and the highest at the end, the possibility of precursor surface diffusion and agglomeration is high and therefore the decomposition of the precursor is more difficult compared to that of a highly dispersed precursor.

A more preferred spray conversion system is based on a mixed flow spray dryer arrangement. The mixed-flow system introduces the hot gas at the top of the unit and the precursor droplets are generated near the bottom in an upward-directed fountain. This gives the particles increased residence time compared to the co-current configuration, as the particles are forced towards the top of the unit, then fall and flow with the gas back down. The temperature the particles experience is higher as compared to a co-current spray dryer. This is important,

WO 01/93999

PCT/US01/18565

as most spray dryers are not capable of reaching the higher temperatures that are required for conversion of some of the precursor salts used.

These conditions are advantageous for electrocatalyst synthesis at lower platinum or platinum alloy loadings such as up to 50 wt.% Pt or Pt-based alloys on carbon. For mixed flow spray dryers the temperatures achieved can be high enough for the decomposition of Pt-based precursors (e.g., between 250°C and 300°C). The highest temperature in these spray dryers is the inlet temperature, and the outlet temperature is up to two times lower than the inlet temperature. Therefore, the electrocatalyst particles reach the highest temperature for relatively short time, which does not allow for significant precursor migration or surface diffusion. This spike of high temperature allows for fast conversion of the metal or metal oxide precursor followed by a "pseudo quench" since the spray dryer temperature quickly decreases after the temperature maximum is achieved. Thus the "spike" like temperature profile is advantageous for generation of highly dispersed metal or metal oxide clusters on the surface of electrocatalyst supports such as carbon. This is also preferred for other combinations of metal or metal oxide catalysts supported on various supports.

The range of useful residence times for producing electrocatalyst powders depends on the spray dryer design type, atmosphere used, nozzle configuration, feed liquid, inlet temperature, and residual moisture content. In general, residence times for the production of electrocatalyst powders can range from 5 seconds up to 5 minutes. According to one embodiment, the residence time is from about 15 to 45 seconds using a mixed flow design type with air, a two-fluid nozzle (greater than 5:1 air:feed mass ratio), an aqueous feed solution at a 530°C inlet temperature with less than 2% residual moisture content.

The range of inlet temperatures for producing electrocatalyst powders depends on the spray dryer design type, atmosphere used, nozzle configuration, feed liquid, and energy required to perform drying and/or decomposition functions. Useful inlet temperatures should be sufficiently high to accomplish the drying and/or decomposition functions without promoting significant surface diffusion of catalytic material to reduce its performance.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

In general, the outlet temperature of the spray dryer determines the residual moisture content of the spray dried powder. For the production of electrocatalyst powder the range of useful outlet temperatures depends on the spray dryer design type, atmosphere used, nozzle configuration, feed liquid, inlet 5 temperature, and residual moisture content. For example, a useful outlet temperature ranges from about 200°C to about 350°C.

Two types of nozzle configurations are useful for the production electrocatalyst powders. Rotary atomizers are useful for co-current production of droplets less than about 120 µm in size. Multiple fluid nozzles such as a two 10 fluid nozzle are useful for co-current or mixed flow production of droplets less than about 120 µm in size.

Other equipment that is desirable for producing electrocatalyst powders using a spray dryer include a gas heater and a collection system. Gas heating may be accomplished by two general configurations: direct heating or indirect 15 heating. Heating can be achieved by burning fuel, heating electrically, liquid-phase heating, or steam heating. The most useful type of heating for the production of electrocatalyst processed with an inlet temperature greater than 350°C is a direct fuel burning method. Most collection methods are useful for collecting electrocatalyst powders produced on a spray dryer. These methods 20 include, but are not limited to using: cyclone, bag/cartridge filter, electrostatic precipitator, and various wet collection techniques.

Most commercial spray dryers, however, are unable to achieve the high temperatures needed for the reduction of platinum since maximum inlet temperatures are usually limited to about 600° F (316° C). Thus, it has not been 25 proposed prior to the present invention to use such a spray conversion system for the production of electrocatalyst.

A co-current spray dryer system that is useful according to the present invention is schematically illustrated in Fig. 3. The spray dryer 200 includes a precursor feed line 202 for delivering liquid precursor to the drying chamber 204 30 and an atomizing gas line 203 for atomizing the liquid feed. The liquid precursor is dispersed into droplets through a spray nozzle 206, such as the two-fluid

WO 01/93999

PCT/US01/18565

nozzle illustrated in Fig. 3. Drying air is introduced at the top of the chamber 204 through a hot gas inlet 208. The liquid droplets are dried and collected in a cyclone 212.

In the foregoing description of the basic components of a spray dryer, it should be noted that during spray drying the precursor mixture actually undergoes a chemical conversion. For example, a manganese precursor, such as potassium permanganate, is converted to manganese oxide. The final phase and oxidation state of manganese oxide are critical to the electrocatalytic activity of the resulting powder. Minor variations in reaction temperature and precursor composition can result in powders with different electrocatalytic activities.

It has been advantageously found according to the present invention that relatively low conversion temperatures can be used to obtain quality electrocatalyst powder. In one embodiment, it is preferred that the reaction temperature is not greater than about 700°C, more preferably not greater than about 500°C, even more preferably not greater than about 400°C, even more preferably not greater than about 300°C and even more preferably not greater than about 250°C. Further, it is preferred that the reaction temperature is at least about 100°C, preferably at least about 150°C. Increasing the reaction temperature to over 400°C can remove excess surfactant which may remain on the powder and poison the oxide active sites. However, this is typically not necessary if the amount of surfactant in the precursor solution, if any, is low.

According to another embodiment of the present invention, a hybrid vertical hot-wall/hot-gas tubular reactor can be used. In the case of powders generated with a submerged ultrasonic transducer disk, particle settling is not a problem due to the low settling velocity of the micron-sized particles generated in this fashion. However, not all liquid precursors atomize well using an ultrasonic transducer disk, such as carbon colloidal carbon solutions. Therefore, a different atomization technique is preferred, such as an ultrasonic spray nozzle, or a two-fluid nozzle, which tend to produce larger droplets with sizes larger than about 5  $\mu\text{m}$  to 10  $\mu\text{m}$ . This requires such a vertical system to avoid settling losses.

The hybrid vertical system, illustrated in Fig. 3, takes advantage of both a high-temperature hot-wall system and a large capacity spray drying system that

WO 01/93999

PCT/US01/18565

uses hot air introduction along with a larger nozzle to produce larger droplets that increase overall output. The preferred system also has increased radial size over a standard horizontal system. A longer furnace, with adequate power (typically three times the thermodynamic requirement) is needed to insure a proper time-temperature history. The system is preferentially operated up to sufficiently high temperature (up to 700° C) to decompose most molecular precursors. A high-temperature resistant stainless steel is the preferred reaction tube. High-temperature gaskets with water-cooling are preferred. Once the high-temperature drying/reaction has taken place, a rapid cool-down or quench is preferred before powder collection occurs to minimize cluster growth. Another preferred aspect is the ability to use high-temperature gas (up to 700° C) as drying/reaction means, independent of a hot wall. This high-temperature gas can provide any type of desired atmosphere, from reducing to oxidizing.

Referring to Fig. 3, a nozzle 402 delivers precursor into the top of the system, similar to a co-current spray dryer. A carrier gas is pre-heated to a controlled temperature of up to about 700° C to 1000° C and is then introduced at the top of the system, through a cylindrical dispersion 404 just below the nozzle 402. The hot carrier gas and the droplets then flow down through a vertical hot-wall reactor tube 406 where the wall temperature can be controlled. After it is dried and converted, the powder is then cooled and collected in a cyclone or filter bag 408. This configuration increases the production rate relative to all other spray conversion systems by allowing larger droplets (with higher settling velocities) to be generated, along with decreasing losses when compared with a horizontal system. This system provides an order of magnitude increase in production rate over horizontal systems with other techniques. Another advantage of a vertical system is the ability to tailor the time-temperature history of the aerosol to virtually any useful profile.

This hybrid system allows for operation in three modes. The first is as a hot wall tubular reactor. The second is co-current flow hot gas drying similar to a spray dryer. The third mode uses hot wall and hot gas. Hot or cold gas flows can be introduced before or after the furnace to maintain the desired particle temperature.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

Operation with three types of nozzles in the hybrid system were compared: a large capacity 25 kHz nozzle (12.5 Lph max) with a conical spray pattern; a medium capacity 48 kHz nozzle (4.5 Lph max) with a flat cylindrical spray pattern; and a low capacity 120 kHz nozzle (1.3 Lph max) with a conical spray pattern.

Conical tip nozzles have a spray pattern that is too wide for tubular systems, and low frequency ultrasonic nozzles produce droplets too large to dry in sufficient time. The medium and large capacity nozzles (lower frequencies) generated droplets that were too large for complete evaporation even at reduced liquid throughputs. Using the small 120 kHz nozzle, complete liquid evaporation was achievable at liquid flow rates less than 0.8 Lph at maximum gas and wall temperatures. Thus, in one preferred embodiment, a flat, high frequency ultrasonic nozzle is used. This type of nozzle gives a fairly narrow, monomodal size distribution and relatively small droplets, which evaporate and convert to electrocatalyst. In contrast to other systems of similar size, the hybrid reactor furnace is capable of drying and converting up to 700g/hr of 5 wt.% carbon suspended in water, depending on the nozzle and subsequent droplet size.

Regardless of the selected reactor system, the first step in the fabrication of the electrocatalyst particles according to the present invention is to form a liquid precursor to the particles. In the case of supported electrocatalyst powders, the liquid precursor includes a precursor to both the active species and the support phase. Proper selection of the precursors enables the production of particles having well-controlled chemical and physical properties.

For the production of metal-carbon composite electrocatalyst particles according to the present invention, the precursor solution includes at least one metal precursor. The metal precursor may be a substance in either a liquid or solid phase. Preferably, the metal precursor will be a metal-containing compound, such as a salt, dissolved in a liquid solvent of the liquid feed. For example, the precursor solution can include nitrates, chlorides, sulfates, hydroxides, or carboxylates of a metal. However, chloride salts may lead to detrimental catalytic properties over time. The metal precursor will undergo one or more chemical reactions when heated to convert to a metallic state and form

WO 01/93999

PCT/US01/18565

the electrocatalyst particles of the present invention. It may be desirable to acidify the precursor solution to increase the solubility, such as by adding hydrochloric acid.

A preferred catalytically active metal according to one embodiment of the present invention is platinum (Pt). Preferred precursors for platinum metal according to the present invention include chloroplatinic acid ( $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ), tetraamineplatinum (II) nitrate ( $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ ) and hydroxoplatinic acid ( $H_2Pt(OH)_6$ ). Other platinum precursors include Pt-nitrates, Pt-amine nitrates,  $Na_2PtCl_4$ , and the like. Chloroplatinic acid is soluble in water and the solutions advantageously maintain a low viscosity.  $H_2Pt(OH)_6$  is advantageous since it converts to platinum metal at relatively low temperatures.

According to another embodiment of the present invention, palladium is preferred as the catalytically active metal. Palladium precursors include inorganic Pd salts such as palladium (II) chloride ( $PdCl_2$ ), palladium (II) nitrate ( $Pd(NO_3)_2$ ),  $H_2PdCl_4$ , or  $Na_2PdCl_4$ . Complex Pd salts such as  $Pd(NH_3)_4Cl_2$  or  $Pd(NH_3)_4(OH)_2$ , Pd-carboxylates, and the like are also useful.

Silver (Ag) is also useful as a catalytically active metal. For silver, inorganic salts can be used including Ag-nitrate ammine complexes, Ag-carboxylates and Ag-oxalate. Particularly preferred are silver carbonate ( $Ag_2CO_3$ ), silver nitrate ( $AgNO_3$ ) and silver acetate ( $AgOCOCH_3$ ).

Other useful catalytically active metals include osmium (Os) and copper (Cu). For osmium, inorganic salts such as  $OsCl_3$  can be used. For copper, copper (II) acetate ( $Cu(OOCH_3)_2$ ), copper (II) chloride ( $CuCl_2$ ), copper (II) nitrate ( $Cu(NO_3)_2$ ), copper (II) perchlorate ( $Cu(ClO_4)_2$ ) and copper carboxylates can be used.

For the production of metal oxide-containing electrocatalyst powders, including supported and unsupported metal oxides, a precursor to the metal oxide must be included in the precursor solution. For metal oxides, including oxides of Au, Ag, Pt, Pd, Ni, Co, Rh, Ru, Fe, Mn, Cr, Mo, Re, W, Ta, Nb, V, Hf, Zr, Ti or Al, inorganic salts including nitrates, chlorides, hydroxides, halides, sulfates, phosphates, carboxylates, oxylates and carbonates can be used as

WO 01/93999

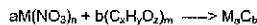
PCT/US01/18565

precursors. Oxides of the metals can also be used as a precursor to a metal oxide in the final powder.

Particularly preferred metal oxide precursors include:  $K_2Cr_2O_7$ , Cr carboxylates and chromium oxalate for chrome oxide;  $KMnO_4$ , Mn-nitrate, Mn-acetate, Mn-carboxylates, Mn-alkoxides and  $MnO_2$  for manganese oxide;  $Na_2WO_4$  and  $W_2O_3$  for tungsten oxide;  $K_2MoO_4$  and  $MoO_3$  for molybdenum oxide; Co-amine complexes, Co-carboxylates and cobalt oxides for cobalt oxide; Ni-amine complexes, Ni-carboxylates and nickel oxides, for nickel oxide; and Cu-amine complexes, Cu-carboxylates and copper oxides for copper oxide.

10 According to one preferred embodiment of the present invention, the precursor to the metal or metal oxide is a cationic precursor. A cationic precursor is a precursor wherein the metal (e.g., Pt) is part of the cationic species of the precursor salt. For example, a preferred cationic precursor for platinum metal is tetraamineplatinum (II) nitrate.

15 For the production of composite powders having a carbon support phase, the precursor solution also includes at least one carbon precursor. The carbon precursor can be an organic precursor such as carboxylic acid, benzoic acid, polycarboxylic acids such as terephthalic, isophthalic, trimesic and trimellitic acids, or polynuclear carboxylic acids such as naphthoic acid, or polynuclear 20 polycarboxylic acids. Organic precursors can react by a mechanism such as:



The use of a liquid organic carbon precursor typically results in amorphous carbon, which is not desirable for most electrocatalyst applications.

25 Preferably, the carbon support precursor is a dispersion of suspended carbon particles. The carbon particles can be suspended in water with additives, such as surfactants, to stabilize the suspension. The carbon particles used as the precursor are the primary particles which constitute the secondary support phase.

30 The primary carbon precursor particles preferably have a BET surface area of at least about  $20\text{ m}^2/\text{g}$ , more preferably at least about  $80\text{ m}^2/\text{g}$ , even more preferably at least about  $250\text{ m}^2/\text{g}$  and most preferably at least about 1400

WO 01/93999

PCT/US01/18565

m<sup>2</sup>/g. The surface area of the particulate carbon precursor strongly influences the surface area of the composite electrocatalyst powder, and therefore strongly influences the electrocatalytic activity of the composite powder.

The particulate carbon is small enough to be dispersed and suspended in the droplets generated from the liquid precursor. According to one embodiment, the particulate carbon preferably has an average size of from about 10 to about 100 nanometers, more preferably from about 20 to about 60 nanometers. However, carbon particulates having a size of up to about 25 micrometers can also be used. The carbon can be crystalline (graphitic), amorphous or a combination of different carbon types. The particles can also have a graphitic core with an amorphous surface or an amorphous core with a graphitic surface.

The surface characteristics of the primary particles making up the secondary support structures can be varied. It is preferred that the surfaces before processing to form the final particles allow dispersion of the precursor particles into the precursor liquid. After processing to form the secondary structures, it is preferred that the surfaces have a controlled surface chemistry. Oxidized carbon surfaces can expose hydroxyl, carboxyl, aldehyde, and other functional groups which make the surface more hydrophilic. Reduced carbon surfaces terminate in hydrogen which promotes hydrophobicity. The ability to select the surface chemistry allows tailoring of the hydrophobicity of the surfaces, which in turn allows the formation of gradients in hydrophobicity within beds of deposited particles. Oxidized carbon surfaces also tend to be microetched, corresponding to higher surface areas while reduced carbon surfaces have lower surface areas. Oxidized carbon surfaces can be derivatized by reaction with various agents which allows coupling of various oxygen containing groups to the surface to further tailor the surface chemistry. This allows the addition of inorganic, organic, metal organic or organometallic compounds to the surface.

Among the convenient sources of dispersed carbon are commercially available carbon-based lubricants which are a suspension of fine carbon particles in an aqueous medium such as dispersed carbon black. Particularly preferred are acetylene carbon blacks having high chemical purity and good

WO 01/93999

PCT/US01/18565

electrical conductivity. Examples of such carbon suspensions that are available commercially are GRAFO 1322 (Fuchs Lubricant, Co., Harvey, IL) which is a suspension of VULCAN XC-72 carbon black (Cabot Corp., Alpharetta, GA) having an average size of about 30 nanometers and a surface area of about 254 m<sup>2</sup>/g. Also preferred are BLACKPEARLS 2000 (Cabot Corp., Alpharetta, GA) and KETJENBLACK (Akzo Nobel, Ltd., Amersfoort, Netherlands), each of which includes carbon having a specific surface area of from about 1300 to 1500 m<sup>2</sup>/g. Another preferred class of carbon materials are activated carbons which have a degree of catalytic activity. Examples include NORIT NK (Cabot Corp., Alpharetta, GA) and PWA (Galgan Carbon Corp., Pittsburgh, PA) having an average particle size of about 20 micrometers and a surface area of about 820 m<sup>2</sup>/g.

A stable precursor suspension (carbon dispersion and metal salt) is necessary to ensure a homogeneous feedstock. A precursor that is unstable will settle in the feed reservoir during the course of the processing, resulting in droplets of varying composition, and ultimately affect the catalyst powder characteristics. In this case, a preferred mode of operation is one in which the suspension of carbon particles with molecular precursors to the metal, metal oxide or other catalytically active material is stirred to keep the particles from settling.

It is preferable to mechanically dissociate larger aggregates of the carbon powders by using, for example, a blade grinder or other type of high-speed blade mill. Thus, dispersing the carbon powder in water preferably includes: 1) if not already provided in suspension, wetting of the carbon black powder by mixing a limited amount of the dry powder with a wetting agent and a soft surfactant; 2) diluting the initial heavy suspension with the remaining water and a basic surfactant diluted in the water; and 3) breaking secondary agglomerates by sonification of the liquid suspension in an ultrasonic bath.

The precursor to the metal or metal oxide active species, for example potassium permanganate, is preferably dissolved separately in water and added in an appropriate amount to a carbon suspension, prior to breaking the secondary agglomerates. Adding the metal salt in this manner advantageously

WO 01/93999

PCT/US01/18565

facilitates breaking the larger agglomerates and the mixing results in a less viscous slurry. After sonification, the slurries are stable for several months without any apparent sedimentation or separation of the components.

It is also possible to control the temperature of the precursor, if desired.

- 5 For example, it may be desirable to heat the precursor composition prior to atomization thereby reducing the amount of heat needed from the system for solvent evaporation and/or initiating a reaction between compounds in the precursor. Alternatively, the precursor solution could be chilled if the precursor composition is unstable at room temperature.

10 The reactor systems described above are not commonly used for spray processing wherein precursors to a material component are dried and reacted in one step. Nanometer-sized particles are difficult to produce in the presence of other particles while maintaining control of their dispersion on a support surface.

15 Converting the precursors in a spray dryer or similar apparatus is possible according to the present invention due to the use of precursors and additives that preferably decompose at a temperature of not greater than about 400°C, more preferably not greater than about 300°C and even more preferably not greater than about 250°C.

20 Low thermal decomposition temperature precursors that are useful at such low reaction temperatures according to the present invention to form metals include carboxylates, hydroxides, halides, nitrates, metal-organic complexes, amine adducts, isonitrile compounds, Schiff base complexes, beta-diketonates, alkyls, phosphine complexes, phosphite complexes and carbonyl complexes of metals such as Ni, Ag, Pd, Pt, Rh, Sn, Cu, Au, Co, Ir, Ru and Os.

25 For metal oxides, useful low temperature precursors include oxocomplexes, alkoxides, amides, carboxylates, hydroxides, halides, nitrates, metal-organic complexes, amine adducts, isonitrile compounds, Schiff base complexes, beta-diketonates, alkyls, phosphine complexes, phosphite complexes and carbonyl complexes of metals such as Sc, Y, La, lanthanides, Ti,

30 Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir and Sn.

When a metal is the active species phase, additives to ensure reduction to the metal at a low temperature can advantageously be used and will generally

WO 01/93999

PCT/US01/18565

be soluble reducing agents and may either reduce the dissolved complex before spraying or during spraying. Preferably, the reducing agent will not substantially reduce the precursor at room temperature, but will cause reduction at an elevated temperature between about 100°C and 400°C. These reducing agents 5 should also be water stable and any volatile species that form from the reduction should be capable of being removed from the system. Examples include boranes, borane adducts (e.g., trimethylamineborane,  $\text{BH}_3\text{NMe}_2$ ), silane derivatives, e.g.,  $\text{SiH}_{(4-x)}\text{R}_x$  (where R = an organic group, aryl, alkyl, or functionalized alkyl or aryl group, polyether, alkyl carboxylate) borohydrides, e.g., 10  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{BH}_4$ ,  $\text{MBH}_{(3-x)}\text{R}_x$  (where R = an organic group, aryl, alkyl, or functionalized alkyl or aryl group, polyether, alkyl carboxylate). Other reducing agents include alanes or tin hydrides.

According to a particularly preferred embodiment, a reducing agent for Pt metal is selected from the group consisting of primary alcohols (e.g., methanol 15 and ethanol), secondary alcohols (e.g. isopropanol), tertiary alcohols (e.g., t-butanol), formic acid, formaldehyde, hydrazine and hydrazine salts. For example, an acidified solution of  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  in the presence of formic acid is stable at room temperature but is reduced to Pt metal at low reaction temperatures, such as about 100°C.

20 For a metal oxide as the active species phase, additives to ensure oxidation to the metal oxide at low temperature can also be used and will generally be soluble oxidizing agents and may either oxidize the dissolved complex before spraying or during spraying. Preferably, the oxidizing agent will not oxidize the precursor to the metal oxide at room temperature, but will cause 25 reduction at elevated temperature between about 100°C and 400°C. These species should also be water stable and form volatile species that can be removed from the system. Examples include amine oxides, e.g., trimethylamine-N-oxide ( $\text{Me}_3\text{NO}$ ), oxidizing mineral acids such as nitric acid, sulfuric acid and aqua regia, oxidizing organic acids such as carboxylic acids, phosphine oxides 30 hydrogen peroxide, ozone or sulfur oxides.

The precursor solution can include other additives such as surfactants, wetting agents, pH adjusters or the like. It is preferred to minimize the use of

WO 01/93999

PCT/US01/18565

such additives, however, while maintaining good dispersion of the precursors. Excess surfactants, particularly high molecular weight surfactants, can remain on the electrocatalyst particle surface and degrade the catalytic activity if not fully removed.

5 Spray processing or spray pyrolysis is a valuable processing method because the particles are raised to a high temperature for a short period of time. The relatively high temperature achieves conversion of the molecular precursor to the final desired phase, but the short time ensures little surface diffusion that can cause agglomeration of the nanometer-sized active phase. Hence, the  
10 support phase is formed with well dispersed nanometer-sized active phase particles.

In many applications, the electrocatalyst powders and other powders are formed into a layer, often in combination with other materials as part of a device such as a fuel cell or battery. The method by which these materials are  
15 deposited has a strong influence on the characteristics of the deposited layer. In turn, the characteristics of the deposited layer also has a strong influence on the performance of the device. Layer characteristics that are important include average thickness, porosity, compositional homogeneity, nature of the interface with other layers, control over the gradient of composition within a layer and the  
20 hydrophobicity, hydrophilicity, wettability and accessible surface area.

The electrocatalyst powders of the present invention can be deposited onto device surfaces or substrates by a number of different deposition methods which involve the direct deposition of the dry powder such as dusting, electrophotographic or electrostatic precipitation. Other deposition methods  
25 involve liquid vehicles such as ink jet printing, syringe dispense, toner deposition, slurry deposition, paste-based methods and electrophoresis. In all these deposition methods, the powders according to the present invention have a number of advantages over the powders produced by other methods. For example, small, spherical, narrow size distribution particles are more easily  
30 dispersed in liquid vehicles, they remain dispersed for a longer period of time and allow printing of smoother and finer features compared to powders made by alternative methods.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

The electrocatalyst powders according to the present invention exhibit a high catalytic activity and also have a morphology and microstructure, which enables them to be formed into layers by methods that are not useful with electrocatalyst powders having different characteristics. The high catalytic 5 activity enables thinner layers of these materials to be deposited since a reduced mass of the electrocatalyst is required to achieve the same level of performance. However, it is also important that in the process of printing the layer, the performance advantages of the powders is retained in the layers, for example access to the porosity of the individual particles.

10 One way of depositing the powders of the present invention is to apply the powders to a substrate through the use of a thick-film paste. In the thick film process, a viscous paste that includes a functional particulate phase (e.g., a carbon composite powder) is screen printed onto a substrate. More particularly, a porous screen fabricated from stainless steel, polyester, nylon or similar inert 15 material is stretched and attached to a rigid frame. A predetermined pattern is formed on the screen corresponding to the pattern to be printed. For example, a UV sensitive emulsion can be applied to the screen and exposed through a positive or negative image of the design pattern. The screen is then developed to remove portions of the emulsion in the pattern regions.

20 The different components of the thick film paste are mixed in the desired proportions in order to produce a substantially homogenous blend wherein the functional phase is well dispersed throughout the paste. Typically, the thick film paste will include from about 5 to about 95 weight percent such as from about 60 to 85 weight percent, of the functional phase, including the carbon composite 25 powders of the present invention.

Examples of thick film pastes are disclosed in U.S. Patent Nos: 4,172,733; 3,803,708; 4,140,817; and 3,816,097 all of which are incorporated herein by reference in their entirety.

Some applications of thick film pastes require higher tolerances than can 30 be achieved using standard thick-film technology, as is described above. As a result, some thick film pastes have photo-imaging capability to enable the formation of lines and traces with decreased width and pitch (distance between

WO 01/93999

PCT/US01/18565

lines). In this type of process, a photoactive thick film paste is applied to a substrate substantially as is described above. The paste can include, for example, a liquid vehicle such as polyvinyl alcohol, that is not cross-linked. The paste is then dried and exposed to ultraviolet light through a patterned photomask to polymerize the exposed portions of paste. The paste is then developed to remove unwanted portions of the paste. This technology permits higher density lines and features to be formed. The combination of the foregoing technology with the composite powders of the present invention permits the fabrication of devices with higher resolution and tolerances as compared to conventional technologies using conventional powders.

According to one embodiment of the present invention, it is advantageous to print the layers containing the electrocatalyst powders of the present invention using a direct-write device (e.g., a printing method). There are a number of advantages of constructing an energy device such as a battery or fuel cell using printing methods. Printing methods enable the formation of layers that are thinner and with smaller feature sizes than those that can be produced by current manufacturing methods such as rolling and pressing. The thinner layers result in reduced mass and volume and therefore an increase in the volumetric and gravimetric energy density of the battery. The thin devices can be incorporated into unusual vehicles or be directly integrated with electronic devices to give compact self-contained operational systems.

Thinner layers can also facilitate faster transport of chemical species such as ions, electrons and gases due to the reduced diffusional distances. This can lead to improved battery or fuel cell performance where, for example, the diffusion of a chemical species is otherwise a rate-limiting factor. This is the case in metal-air batteries where the transport of O<sub>2</sub> or hydroxide ion in the air electrode can be rate limiting. Shorter diffusional distances and lower diffusional barriers will lead to a higher rate of drain for this type of device. The discharge rate can also be improved.

Printing methods can also facilitate better control over the construction of interfaces and layer compositions giving rise to tailored gradients in composition

WO 01/93999

PCT/US01/18565

and layer surface morphology that facilitate chemical transport and electrochemical reactions.

Certain printing methods facilitate the construction of features with combined functionalities such that multiple layers may be combined into a single 5 layer with multiple functionality that provides benefits in both performance and energy density.

Thus, the electrocatalyst particles and other materials such as polymer-modified particles, according to the present invention can advantageously be deposited using a direct-write tool. To be deposited using a direct-write tool, the 10 particles must be carried in a liquid vehicle. The particles should remain well-dispersed in the liquid vehicle for extended periods of time and therefore the cartridge or reservoir into which the suspension is placed will have a long shelf-life. In some instances, substantially fully dense particles can be adequately dispersed and suspended. Depending upon the density of the particle 15 compound, however, particles with a high density relative to the liquid in which they are dispersed and with a size in excess of about 0.5  $\mu\text{m}$  cannot be suspended in a liquid that has a sufficiently low viscosity to be deposited using a direct-write tool, particularly an ink-jet device. In most cases, the apparent density of the particles must therefore be substantially lower than the theoretical 20 density.

More specifically, it is desirable to maintain a substantially neutral buoyancy of the particles in the suspension while maintaining a relatively large physical size. The buoyancy is required for ink stability while the larger size maintains ink properties, such as viscosity, within useful ranges. Stated another 25 way, it is desirable to provide particles having a low settling velocity but with a sufficiently large particle size. The settling velocity of the particles is proportional to the apparent density of the particle ( $\rho_s$ ) minus the density of the liquid ( $\rho_l$ ). Ideally, the fine particles will have an apparent density that is approximately equal to the density of the liquid, which is typically about 1 g/cm<sup>3</sup> (i.e., the density 30 of water). Since a compound such as an oxide has a theoretical density ( $\rho_t$ ) in the range of from about 3 to about 7 g/cm<sup>3</sup>, it is preferable that the apparent density of such particles be a small percentage of the theoretical density.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

According to one embodiment, the particles have an apparent density that is not greater than about 50 percent of the particles theoretical density, more preferably not greater than about 20 percent of the theoretical density. Such particles would have small apparent sizes when measured by settling techniques, but larger sizes when measured by optical techniques.

In the case of electrocatalyst powders, especially carbon-based electrocatalyst powders, they are designed to have a high degree of porosity and therefore relatively low density. This aids in the suspendability of these powders in low viscosity, high powder loading inks.

Some electrocatalyst formulations may be comprised of material with a relatively high density. One preferred method for obtaining a reduced apparent density of the fine particles according to the present invention is to produce particles having either a hollow or a porous microstructure (or a combination thereof). Hollow electrocatalyst particles might include carbon, metal or metal oxide based materials where the surface area of these materials is high with a desire to maintain a relatively low apparent density. That is, one preferred particle morphology is a particle comprised of a dense shell having an inner radius and an outer radius. Preferably, the shell has a high density and is substantially impermeable. Assuming that air fills the interior of such a hollow particle, the equation representing the conditions for neutral buoyancy can be written:

$$r_2 = \left[ \sqrt[3]{\frac{\rho_p}{\rho_p - 1}} \right] r_1$$

where:  
 $r_2$  = outer radius  
 $r_1$  = inner radius  
 $\rho_L = 1$  (water)  
 $\rho_p$  = theoretical density of the particle

For example, if a hollow particle has an outer radius of 2  $\mu\text{m}$  (4  $\mu\text{m}$  diameter) and a density of 5  $\text{g}/\text{cm}^3$ , then the optimum average wall thickness would be about 0.15  $\mu\text{m}$  for the particle to be neutrally buoyant in a liquid having

WO 01/93999

PCT/US01/18565

a density of 1 g/cm<sup>3</sup>. According to one preferred embodiment, the hollow particles have an average wall thickness that is not greater than about 10 percent of the particle diameter, and more preferably not greater than about 5 percent of the particle diameter.

5 It will be appreciated that other particle morphologies can be utilized while maintaining an apparent density within the desired range. For example, the electrocatalyst particles can have a sufficient amount of porosity to yield a particle having an apparent density that is lower than the theoretical density. Open (surface) porosity can also decrease the apparent density if the surface tension of the liquid medium does not permit penetration of the surface pores by the liquid.

10 Thus, the fine particles according to the present invention have a low settling velocity in the liquid medium. The settling velocity according to Stokes Law is defined as:

15

$$\text{where } V = \frac{D_{st}^2(\rho_s - \rho_l)g}{18\eta}$$

20  $D_{st}$  = Stokes diameter  
 $\eta$  = fluid viscosity  
 $\rho_s$  = apparent density of the particle  
 $\rho_l$  = density of the liquid  
 $V$  = settling velocity  
 $g$  = acceleration due to gravity

25

Preferably, the average settling velocity of the particles is sufficiently low such that the suspensions have a useful shelf-life without the necessity of frequent mixing. Thus, it is preferred that a large mass fraction of the particles, such as at least about 50 weight percent remains suspended in the liquid. The particles 30 preferably have an average settling velocity that is not greater than 50 percent, more preferably not greater than 20 percent, of a theoretically dense particle of the same composition. Further, the particles can be completely redispersed after settling, such as by mixing, to provide the same particle size distribution in suspension as measured before settling.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

- According to the present invention, more than one type of particle can be dispersed in a single liquid vehicle for deposition with a direct-write tool. The particles can be dispersed into the liquid vehicle by lightly mixing or, for example, by using ultrasound. For use in an ink-jet device, the viscosity of the suspension is preferably not greater than about 30 centipoise, more preferably not greater than about 20 centipoise. It is also important to control the surface tension of the liquid suspension and preferably the surface tension is from about 20 to 25 dynes/cm for an ink-jet device.

- The solids loading of fine particles in the suspension is preferably as high as possible without adversely affecting the viscosity or other necessary properties of the direct-write composition. For example, the direct-write composition can have a particle loading of up to about 75 weight percent, such as from about 10 to about 50 weight percent.

- The direct-write compositions are typically water-based, although other solvents or liquids may be used. Such compositions can include other chemicals including, but not limited to, surfactants, dispersion agents, defoamers, chelating agents, humectants and the like.

- More specifically, ink-jet compositions generally include water and an alcohol. Organic solvent based systems can also be used and ink-jet print heads are often tailored for either organic or aqueous systems. Surfactants are also used to maintain the particles in suspension. Co-solvents, also known as humectants, are used to prevent the ink from crusting and clogging the orifice of the ink-jet head. Biocides can also be added to prevent bacterial growth over time. Examples of such ink-jet liquid vehicle compositions are disclosed in U.S. Patent No. 5,853,470 by Martin et al.; U.S. Patent No. 5,679,724 by Sacripante et al.; U.S. Patent No. 5,725,847 by Carlson et al.; U.S. Patent No. 4,877,451 by Winnik et al.; U.S. Patent No. 5,837,045 by Johnson et al.; and U.S. Patent No. 5,837,041 by Bean et al. Each of the foregoing U.S. patents is incorporated by reference herein in their entirety. The selection of such additives is based upon the desired properties of the composition, as is known to those skilled in the art. The fine particles are mixed with the liquid vehicle using a mill or, for example, an ultrasonic processor.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

According to one embodiment of the present invention, the liquid vehicle into which the particles are dispersed includes soluble molecular precursors, such as metal precursors, that have a relatively low decomposition temperature. The molecular precursor is preferably a soluble inorganic compound that can be 5 co-deposited with the powders and then thermally treated to form an essentially continuous phase filling any void space between particles. Low temperature decomposition precursors such as those described herein with respect to spray drying can be used. A preferred type of precursor compound are the alpha hydroxycarboxylate (glycolate) derivatives. Metal carboxylates are often 10 advantageous in this respect for the formation of metal compounds. It will be appreciated that the molecular precursors will have a composition that is specific to the material being deposited. Ligands on the molecular precursors can act as a surfactant or the actual liquid vehicle.

In one embodiment, the molecular precursor forms essentially the same 15 compound as the particles. In this embodiment, the particles in the liquid vehicle can advantageously catalyze the molecular precursor to form the desired compound. The addition of precursors with decomposition temperatures below about 300°C allows the formation of functional features on a polymeric substrate, including polyamide, fluoro-polymers, epoxy laminates and other substrates. 20 These molecular precursors are particularly useful when combined with hollow or porous particles because they contribute to higher densities when the deposited layer is sintered. That is, a portion of the final layer comes from the particles and a portion from the molecular precursor wherein the portion from the precursor fills in space between particles and thereby increases the solids fraction in the 25 final structure.

The liquid vehicle can also include carriers to hold the particles together once the particles are deposited. Such a liquid vehicle would be advantageous when the particles are to be deposited and will not be sintered to adhere the particles to one another. The liquid vehicle could also include a polymer that, 30 after deposition, would yield a polymer layer with particles dispersed throughout the polymer. Further, the liquid vehicle could also include a molecular species

WO 01/93999

PCT/US01/18565

which can react with the dispersed particles to modify the properties of the particles.

A direct-write deposition method according to the present invention is illustrated schematically in Fig. 4. In Fig. 4(a), a fine powder 1002 is dispersed in an organic vehicle 1004 including water and various organics to aid in the dispersion of the fine powder 1002. The direct-write tool 1006 ejects the suspension through an orifice and onto a substrate 1008. After deposition the substrate 1008 is thermally treated 1010 to remove the liquid vehicle 1004 including the organics and deposit a thin layer of fine particles 1002.

In the embodiment illustrated in Fig. 4(b), the particles 1012 are dispersed in a liquid vehicle 1014 which include water, organics and at least one molecular precursor to a compound or a metal. The liquid suspension including the particles 1012 and the precursor-containing liquid vehicle 1014 are deposited using a direct-write tool 1016 onto a substrate 1018. After deposition, the substrate 1018 is thermally treated 1020 to remove liquids and convert the precursors to their respective compound or metal. The resulting layer 1022 includes particles dispersed throughout a film of the compound or metal.

As used herein, a direct-write tool is a device that deposits a liquid or liquid suspension onto a surface by ejecting the liquid through an orifice toward the surface without the tool making substantial contact with the surface. The direct-write tool is preferably controllable over an x-y grid relative to the printed surface (i.e. either or both the substrate and device may move). One preferred direct-write tool according to the present invention is an ink-jet device. Other examples of direct-write tools include automated syringes, such as the MICROPEN tool, available from Ohmcraft, Inc., of Honeoye Falls, N.Y. and the DOTLINER dispense system (MannCorp, Huntingdon Valley, PA) which is capable of dispensing lines, dots and areas down to 200  $\mu\text{m}$  or smaller at speeds of up to 10,000 dots/hour.

According to the present invention, the orifice of the direct-write tool can have a reduced diameter. This is a direct result of the particle characteristics discussed hereinabove. A reduced diameter will enable the formation of finer features.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

One preferred direct-write tool according to the present invention is an ink-jet device. Ink-jet devices operate by generating droplets of ink and directing the droplets toward a surface. Ink-jet printing, when applied to the particulate suspensions in accordance with the present invention is a means for delivering controlled quantities of the compound to a variety of substrates.

The position of the ink-jet head is carefully controlled and can be highly automated so that discrete patterns of the ink can be applied to the surface. Ink-jet printers are capable of printing at a rate of 1000 drops per second or higher and can print linear features with good resolution at a rate of 10 cm/sec or more, up to about 1000 cm/sec. Each drop generated by the ink-jet head includes approximately 2 to 200 picoliters of the liquid that is delivered to the surface. For these and other reasons, ink-jet devices are a highly desirable means for depositing materials onto a surface.

Typically, an ink-jet device includes an ink-jet head with one or more orifices having a diameter of less than about 100 µm, such as from about 50 µm to 75 µm. Ink droplets are generated and are directed through the orifice toward the surface being printed. Ink-jet printers typically utilize a piezoelectric driven system to generate the droplets, although other variations are also used. Ink-jet devices are described in more detail in, for example, U.S. Patent No. 4,627,875 by Kobayashi et al. and U.S. Patent No. 5,329,293 by Liker, each of which is incorporated herein by reference in their entirety. However, such devices have primarily been used to deposit inks of soluble dyes.

Ideally, the droplet generated by the printer head is identical in composition to the bulk fluid. However, some filtration of suspensions may occur if the particles are too large to pass through the channels or onboard filters. The small particle size and reduced number of particle agglomerates according to the present invention reduces the amount of particles collected by the filter and can enable removal of the filter.

According to the present invention, it is possible to deposit gradient layers of material wherein the composition of the layer changes through the thickness of the layer. In order to deposit such layers, it is preferred to form the layer using

WO 01/93999

PCT/US01/18565

multiple direct-write deposition steps wherein the composition of the suspension being deposited changes through the layer.

Utilizing the direct-write method of the present invention, it is also possible to form features and create device components on a non-planar surface, if 5 required for a specific application or product geometry.

Other processes that can be utilized to fabricate the devices of the present invention include laser transfer and guided optical deposition. In a laser transfer method, a material that is to be deposited is placed onto a transfer substrate such as a glass disc or an organic polymer-based ribbon. The transfer 10 substrate is then placed over the substrate upon which the material is to be deposited. A laser is then used to controllably transfer the material to the substrate from the transfer substrate.

Guided optical deposition is a technique wherein the materials or precursors to the materials are delivered through an optical fiber to the substrate 15 in a controlled manner such that features on the substrate can be formed by controlling the position of the optical fiber relative to the substrate. Upon delivery of the material and or material precursor to the substrate, the material is heated if necessary to convert the material or otherwise modify the material properties. For example, the material can be heated in a localized manner by using a laser.

20 The particles can also be deposited electrophoretically or electrostatically. The particles are charged and are brought into contact with the substrate surface having localized portions of opposite charge. The layer is typically lacquered to adhere the particles to the substrate. Shadow masks can be used to produce the desired pattern on the substrate surface.

25 Patterns can also be formed by using an ink jet or small syringe to dispense sticky material onto a surface in a pattern. Powder is then transferred to the sticky regions. This transfer can be done in several ways. A sheet covered with powder can be applied to the surface with the sticky pattern. The powder sticks to the sticky pattern and does not stick to the rest of the surface.

30 A nozzle can be used to transfer powder directly to the sticky regions.

Many methods for directly depositing materials onto surfaces require heating of the particles once deposited to sinter them together and densify the

WO 01/93999

PCT/US01/18565

- layer. The densification can be assisted by including a molecular precursor to a material in the liquid containing the particles. The particle/molecular precursor mixture can be directly written onto the surface using ink jet, micro-pen, and other liquid dispensing methods. This can be followed by heating in a furnace or
- 5 heating using a localized energy source such as a laser. The heating converts the molecular precursor into the functional material contained in the particles thereby filling in the space between the particles with functional material.

A number of other methods may be employed to construct layers containing the electrocatalyst powders according to the present invention. For

10 example, the powders can be deposited by doctor blading, slot die or curtain coater methods. In these methods, an ink or paste containing the electrocatalyst powder is applied to the surface using blade which is held at a specified height from the substrate. The thickness of the layer can be controlled down to several micrometers in thickness. For slot die and curtain coater methods, the ink or

15 paste is dispensed through a small gap onto a substrate that may be moving on a web drive.

Roll pressing methods can also be used. Roll pressing methods involve mixing components including the electrocatalyst powder, binders and other property modifiers and feeding them through a roll mill to form a pressed film.

20 Roll pressing is often done directly on other active parts of the energy device such as a nickel mesh current collector.

Electrostatic printing methods can be used wherein the electrocatalyst particles are charged with an electric charge, transferred to the drum of a roller, then transferred to a substrate which has the opposite electric charge to that of

25 the particles. This transfer can be carried out in a fashion that results in a blanket layer over the entire substrate or in a patterned manner with the pattern determined by the distribution of the electrical charge on the substrate surface. Typically this method enables the transfer of layers one particle thick and therefore enables very good control over layer thickness for thin layers.

30 Gravure, rotogravure and intaglio printing methods can be used wherein an ink or paste containing the electrocatalyst powder is transferred to a sunken surface feature, often on a cylinder, that defines the pattern to be transferred to

WO 01/93999

PCT/US01/18565

the substrate surface. The substrate is often a continuous feed from a web drive. Relief and flexographic printing methods can also be used which are the reverse of Gravure printing in that a material, often in the form of a paste or ink, is transferred from a raised pattern on a surface, often a roller, to a substrate.

5        Lithographic printing methods can also be used. In lithographic printing methods, a photosensitive ink or paste is placed on the substrate and exposed to a source of illumination or electromagnetic radiation, generally UV light, wherein the exposed areas interact with this radiation to undergo a change. The change may result in creation of a soluble or insoluble feature depending on the  
10 reactivity of the paste and the desire for positive or negative lithography. After removal of the unwanted matter the patterned layer containing the electrocatalyst powder remains for further processing.

15      Laser transfer methods can be used in which the electrocatalyst containing material is dispersed on a tape or ribbon and a laser is used to transfer material from the underneath surface of the ribbon or tape to the surface of the desired substrate which is close proximity to the tape. Using this method, features can be built with controlled dimensions.

20      Spray deposition methods can also be used. In spray deposition methods, an ink containing the electrocatalyst powder is fed through a spray nozzle and atomized to form droplets which are directed to a surface where the electrocatalyst layer is to be deposited.

25      Thus, the electrocatalyst powders produced according to the present invention result in thinner and smoother powder layers when deposited by such liquid or dry powder based deposition methods. Smoother powder layers are the result of the smaller average particle size, spherical particle morphology and narrower particle size distribution compared to powders produced by other methods.

30      The present invention is also directed to devices including thin film primary and secondary batteries and in one embodiment is directed to thin film air cathodes for use in such batteries. The thin film air cathodes are particularly useful in metal-air batteries such as Zn/Air primary batteries and Zn/Air secondary batteries and novel batteries referred to herein as metal hydride/air

WO 01/93999

PCT/US01/18565

(MH/Air) secondary batteries. The novel air cathode advantageously enables the reduction of oxygen ( $O_2$ ) to hydroxyl ion ( $OH^-$ ) and the transport of the  $OH^-$  ions to the anode during discharge and transport  $O_2$  to the liquid-solid interface during discharge. For this reason, the thin film air cathodes of the present invention are also referred to as bifunctional oxygen electrodes, since they combine both functions, namely oxygen reduction and oxygen evolution.

Metal-air batteries have the best potential for power density, peak power characteristics, voltaic efficiency and rate capability among all battery technologies. In addition, the components of a metal-air battery are very suitable 10 for printing to produce a light-weight, thin battery. The high rate of discharge is also advantageous for portable devices that require frequent high current discharge with a background of low current continuous operation.

The metal-air batteries according to the present invention include multiple functional layers, two or more of which may be combined into a single multi-functional layer. The functional layers can include a membrane layer, current collector, hydrophobic layer, electrocatalyst layer, an electrolyte, separator and anode.

The main electrocatalytic processes in the air cathode of a metal/air battery, as well as in other devices such as a PEM fuel cell, take place in a 3-phase boundary (electrode/air/electrolyte), which is graphically illustrated in Fig. 5. The electrocatalyst for oxygen reduction must populate the zone of 3-phase contact 602 and be in electrical contact with the electrode (current collector) 604 and in diffusional contact with the electrolyte 606 and the air 608. To accomplish this, present metal air battery cathodes include a gas-diffusion layer, a catalytic 25 layer and a current collection system. The gas-diffusion layer is characterized by high gas permeability and impermeability to aqueous solutions. The catalytic layer consists of a porous conductive matrix with a highly dispersed electrocatalyst to yield a distribution of hydrophobic pores for oxygen supply and hydrophilic pores for electrolyte exposure. The current collector is usually made 30 from an inert metal mesh, such as nickel or nickel alloy mesh in intimate mechanical contact with the pressed matrix of highly dispersed carbon.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

It is desirable to maximize the exposure of the active electrocatalytic sites to both air and the electrolyte. According to the present invention, a gradient of hydrophilic/hydrophobic properties across the catalytic layer in the zone of 3-phase contact can be utilized to enhance the properties of the device.

- 5        Hydrophobicity of a layer is a characteristic of a layer defined by its ability to have higher permeability to gases and lower permeability to liquids such as water, alcohols, acidic solutions or basic solutions. Graded hydrophobicity layers are structures consisting of at least one composite layer of carbon and a tetrafluoroethylene (TFE) fluorocarbon polymer or other material with
- 10      hydrophobic properties, where the composite structure has a certain porosity, pore size distribution and permeability for particular gases or liquids. The goal of applying a graded hydrophobicity layer is to ensure preferential transport of one carrier, reactant or product of a reaction in the electrochemical device versus another carrier, reactant or product of the reaction.
- 15      A higher hydrophobicity layer is achieved by using a higher volume or weight ratio of hydrophobic material (e.g., TFE fluorocarbon polymer) versus carbon compared to a lower hydrophobicity layer for a given carbon support. At a constant ratio of hydrophobic material to carbon, when the type of carbon support is a variable the hydrophobicity of the layer depends on the intrinsic
- 20      hydrophobicity of the carbon and the temperature and pressure conditions used for the preparation of the hydrophobic layer.

Various embodiments of an air cathode according to the present invention will now be described with particular reference to Figs. 6 to 12. It will be appreciated that the embodiments illustrated in Figs. 6 to 12 are also applicable to other energy devices, such as PEM fuel cells.

Fig. 8 illustrates an air cathode 3600 according to one embodiment of the present invention. The air cathode illustrated in Fig. 6 can advantageously utilize printing of the current collector 3602 and sequential printing of the electrocatalyst layer 3606 and carbon conductor layer 3604. The current collector 3602 is fabricated from a conductive metal such as nickel or silver and for many applications silver is preferred. The current collector 3602 can be deposited solely from metal precursors or from metal precursors combined with dispersed

WO 01/93999

PCT/US01/18565

metal) powders. The dispersed metal powders can be nanometer-sized particulate powders or can be high aspect ratio powders (e.g., fibers), such as fibers having an average length of 2 to 10  $\mu\text{m}$ , which can provide good conductivity while being highly porous. The metal precursors should be capable of decomposing into the metal at relatively low temperatures, such as not greater than about 400°C, more preferably not greater than about 250°C. For example, silver metal precursors can be chosen from silver carboxylates and silver trifluoroacetate, which can also include silver nanoparticles. When silver nanoparticles are included in a silver trifluoroacetate precursor, the thermal decomposition temperature can be reduced from about 350°C to about 250°C. If the material is subjected to a rapid thermal anneal or is laser processed, then it may be possible to utilize higher temperature precursors due to the short exposure time. A thermally insulating layer, such as a porous aerogel layer, can also be used as a thermal insulator to reduce the thermal affects. Current collectors thinner than about 1  $\mu\text{m}$  can be formed solely from the metal precursors and will not require incorporation of metal powder, while those thicker than 1  $\mu\text{m}$  will typically require the use of a metal powder precursor.

The current collector 3602 must be deposited and processed at low temperatures onto a membrane gas diffusion layer 3603. The gas diffusion layer 3603 is typically fabricated from TEFLON. TEFLON is a tetrafluoroethylene (TFE) fluorocarbon polymer available from E.I. duPont deNemours, Wilmington, Delaware. Although the term TEFLON is used throughout the present specification for convenience, it is understood that other similar fluorocarbon polymers can be substituted for TEFLON.

The current collector is preferably fabricated using a direct-write deposition process. Advantageously, the current collector comprises a plurality of elongated strips having an average width of preferably not greater than about 100  $\mu\text{m}$ , such as not greater than about 75  $\mu\text{m}$ . It will be appreciated that the metal current collector can be fabricated by other methods, including sputtering, evaporation, photolithography, electroless plating, electroplating, doctor blade, screen printed or electrochemical deposition.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

A gas diffusion layer 3603 which allows maximum permeation of oxygen and no permeability to aqueous solutions using hydrophobic pores is necessary as the pores of the gas diffusion layer need to be protected from flooding by the electrolyte. This layer can be a continuous TEFLON membrane or a pressed 5 TEFLON modified carbon layer. For example, one preferred TEFLON layer is about 90  $\mu\text{m}$  thick with a density of 2.28  $\text{cm}^3/\text{g}$ . The average pore size is about 23 nm, with a distribution of pores ranging from about 0.2 nm to 70 nm, corresponding to a porosity of about 10 % and a surface area of 7.3  $\text{m}^2/\text{g}$ .

In case of the TEFLON modified carbon (discussed below), the current 10 collector is incorporated as a Ni mesh in the carbon with the metal mesh being closer to the gas-open side. However in the case of the current collector being deposited directly on the TEFLON, the TEFLON surface is preferably modified to promote adhesion between the current collector and the TEFLON surface. Several routes can be utilized to modify the surface of the TEFLON. A 15 commonly used method to modify the TEFLON surface is to etch the surface. Tetra-etch is a commonly used industrial etchant for TEFLON. Tetra-etch is a mixture of sodium naphthalene in ethylene glycol dimethyl ether. The TEFLON molecule is a long chain of carbon atoms to which fluorine atoms are bonded. The etchant strips the fluorine atoms from the chain creating a deficiency of 20 electrons, which are then replaced with water vapor, oxygen, and hydrogen when the TEFLON is exposed to air. The carboxyl, carbonyl and hydroxyl groups formed as a result of etching easily adhere the current collector on the TEFLON surface. Tetra-etch in the as received form is too strong to etch the thin TEFLON layer and should be diluted for etching the TEFLON surface.

25 Another approach to modify the TEFLON surface is to sputter a thin layer of metal film on the TEFLON surface. Examples of metals that can be sputtered are Au and Cu.

To deposit a conductive current collector 3802 it is often necessary to anneal the precursor to the conductive metal. Thus, it may be necessary to 30 anneal the TEFLON membrane in the further processing steps to make a thin film battery. Preferably, such an anneal is carried out at less than 300°C to avoid a decrease in the surface area of the TEFLON.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

An alternative to heating in a furnace is to use rapid thermal processing. Rapid thermal processing (RTP) is a versatile approach for several different processing functions, such as rapid thermal annealing (RTA), rapid thermal cleaning (RTC), and rapid thermal chemical vapor deposition (RTCVD). Rapid thermal systems are capable of increasing temperatures in excess of 200°C/s. A rapid thermal process heats the material to a processing temperature by radiative heating. Thus, it is possible to subject TEFLON to RTP at higher temperatures than heating in a furnace.

In one example, a silver current collector was deposited on an etched 10 TEFLON membrane using a direct-write method. The silver precursor included silver trifluoroacetate and silver metal nanoparticles. After deposition, the assembly was heated at 250°C for 10 minutes to form the current collector. The average width of the current collector lines is about 75 µm.

Referring back to Fig. 6, the electrocatalyst 3608 is preferably an oxygen 15 deficient Co-Ni-O metal oxide for secondary batteries and composite MnO<sub>x</sub>/C or Pt/C for primary batteries. To form the electrocatalyst layer 3606, the electrocatalyst particles 3608 are dispersed in a hydrophilic matrix 3610 having lower hydrophobicity than the hydrophobic matrix 3614. The carbon conductor layer 3604 is required to provide conductivity between the current collector and 20 electrocatalyst layer 3606. In this layer, the carbon particles 3612 are dispersed in a hydrophobic matrix 3614. The separator 3616 preferably consists of a material that can be applied by a direct write method, however, screen print, doctor blade, or other approaches can also be used.

The hydrophobic matrix 3614 can include certain forms of carbon, 25 fluorocarbon polymers such as TEFLON and other organic species. Hydrophilic layers can include metal oxide based materials such as a carbon electrocatalyst coated with metal oxide active phases. Some types of carbon and some organic polymers derivatized with hydrophilic functional groups (e.g., polyesters, polyethylene oxides, polyethers, polyalcohols and polycarboxylates) can also be 30 used. A preferred hydrophilic polymer is a hydrophilic perfluorohydrocarbon polymer, such as NAFION.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

To form the carbon conductor layer 3604 and the electrocatalyst layer 3606 the carbon particles 3612 and electrocatalyst particles 3608, respectively, can be dispersed into liquid vehicles and printed onto each other with controlled thickness. The carbon particles and/or electrocatalyst particles can be polymer modified by coating with TEFLOM to form the hydrophobic matrix and the hydrophobicity can be controlled by adjusting the ratio of TEFLOM to the particles or by incorporating a hydrophilic polymer.

One advantage of the embodiment illustrated in Fig. 7 is that the overall thickness is preferably not greater than about 100  $\mu\text{m}$  (excluding the separator 3616). This results in several improvements including reduced diffusional resistance in these layers. The thickness of the current collector 3602 is reduced resulting in a smaller volume that corresponds to higher volumetric and gravimetric energy density, in addition to a higher drain rate. The drain rate is higher because once the kinetic limitation of the electrocatalyst is removed by using a more effective catalyst material, the next limitation on the catalytic conversion is the rate at which the species can diffuse between layers. Therefore, in this particular case (using a liquid electrolyte in contrast to a solid electrolyte) not only does the volumetric and gravimetric energy density increase due to a reduced mass and volume, but the diffusing species travel a shorter distance, resulting in a shorter transport time, hence a faster drain rate. This is an advantage over a Li-ion battery for example because even if a printed current collector is used, the diffusing species (Li ions) still diffuse relatively slowly through the metal oxide solid  $\text{LiMnO}_x$  spinel electrolyte.

Fig. 7 illustrates an air cathode 3700 according to another embodiment of the present invention including a printed current collector 3702 and a gradient in the electrocatalyst concentration through layer 3705. Layers 3604 and 3606 (Fig. 6) are combined into a single gradient layer 3705 (Fig. 7). The same current collector metals can be used as is discussed above with reference to Fig. 6. The carbon and electrocatalyst layers are combined into a single gradient layer 3705 wherein the portion contacting the current collector 3702 includes a hydrophobic matrix and the portion contacting the separator 3716 includes a hydrophilic matrix, resulting in a significant reduction in electrode thickness. The

WO 01/93999

PCT/US01/18565

ratio of hydrophobic matrix to hydrophilic matrix varies through the layer 3705 accordingly. The fabrication of a gradient in composition in the electrocatalyst/conductor layer 3705 requires printing sequential layers with varying compositions (e.g., ratio of TEFILON and/or NAFION to carbon particles) 5 ranging in degree of hydrophobicity, concentration of electrocatalyst particles 3708 and concentration of carbon particles 3712, all of which lead to improvements in performance. Thus, thin layers of different compositions can be printed successively wherein the composition of each layer is systematically varied. This produces a tailored composition gradient and therefore the desired 10 property can be achieved. Alternatively, the composition of the precursor may be continuously varied and the repeating layers leads to a composition gradient.

One advantage is that the overall thickness is further reduced leading to higher energy density. Preferably, the current collector and gradient layer have a 15 total average thickness of not greater than about 50  $\mu\text{m}$ . In addition, the compositional gradient creates a larger 3-phase contact zone, also leading to better performance.

Fig. 8 illustrates another embodiment of an air cathode 3800 according to 20 the present invention including an electrocatalyst particle layer 3808 printed directly over a current collector 3802. The combined functionality of several layers advantageously eliminates the carbon layer and provides an even thinner electrode. The carbon that was required for conductivity is eliminated due to the intimate contact between the current collector 3802 and the electrocatalyst particles 3808.

25 Several approaches can be used to deposit the electrocatalyst 3808 on the current collector 3802. The electrocatalyst 3808 can be deposited using a direct-write method or can be formed directly on the current collector 3802 by vapor phase deposition.

The thickness of the electrode (not including the separator 3816) is 30 preferably not greater than about 30  $\mu\text{m}$ , compared to about 400  $\mu\text{m}$  for a conventional structure. Thus, diffusional resistances are reduced resulting in better performance.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

Fig. 9 illustrates an air cathode 3900 including a composite current collector/electrocatalyst 3903 according to another embodiment of the present invention. This structure combines the functions of the current collector and the electrocatalyst into a single porous conductive printed pattern 3903. No diffusion of oxygen is required through the layer 3903.

In this embodiment, the electrocatalyst and current collector are combined into a porous composite structure 3903 with controlled wetting to obtain the 3-phase interface. This is accomplished by combining the pre-formed electrocatalyst particles 3908 with precursors to the porous metal that can include metal particles and metal precursors. Thermal processing at low temperature converts the metal precursor to the metal, joining the metal particles to form a porous layer 3903 containing the electrocatalyst. Layer 3903 can be a metal ceramic composite such as a silver or nickel ink containing electrocatalyst particles such as a NiCoO<sub>x</sub>. In this case, a lower temperature route compatible with the substrate (e.g., porous fluorocarbon polymer) can be used. Other additives that aid in the decomposition of the silver precursor to form silver such as reducing agents can be included. Silver pastes used in polymer thick film applications may also be useful.

Further, composite particles such as metal/metal oxide particles can be useful for this layer. For example, a metal or metal alloy such as Ag/Pd with embedded perovskite metal oxides (e.g., MgTiO<sub>3</sub>) can be useful.

In this embodiment, the electrons generated at the surface of the electrocatalyst 3908 are captured directly by the current collector 3902. This leads to better current collection efficiency, as well as a faster drain rate.

Fig. 10 illustrates an air cathode 4000 according to a further embodiment of the present invention wherein the cathode 4000 includes a porous composite current collector/electrocatalyst 4003. The composite layer 4003 combines the current collector and electrocatalyst in a continuous porous layer 4003 which also includes a hydrophobicity modifier, such as a fluorocarbon polymer. An example is liquid TEFLON, an emulsion containing small TEFLON particles, or various modified fluorocarbon polymers. A TEFLON emulsion can be

WO 01/93999

PCT/US01/18565

incorporated by one of the methods such as those described above. Oxygen is able to diffuse through the porous layer, which is about 30  $\mu\text{m}$  thick.

This composite layer approach relies on the mixing of several components including particles of a metal, TEFLON and electrocatalyst with other 5 components. The metal particles have a controlled particle size distribution. This leads to a well-controlled pore size distribution wherein the pore size is defined by the size of the spaces between particles.

Various types of compositional gradients can be fabricated for the composite layer 4003. For example, a porosity gradient can be formed through 10 control of the particle size distribution as a function of location in the layer. A hydrophobicity gradient can be formed by varying the concentration of the TEFLON-type material. The electrocatalyst concentration can also be varied. Further, conductivity can be varied by control of the metal particles and molecular metal precursors.

15 Vapor infiltration can also be used to form various useful structures such as those discussed above. In this process, a bed of particles is first deposited using a direct write process. The bed is heated and exposed to a reactive vapor that carries out CVD or ALE to deposit metals or metal oxides. This vapor-infiltration method has several potential benefits including enhanced catalytic 20 activity, the ability to fuse particles to each other, the ability to oxidize or reduce certain species, the ability to control site specific reactions, the ability to deposit  $\text{MnO}_2$ , silver, and other metals and metal oxides at low temperatures and the ability to modify the hydrophobicity of materials with suitable silanating or similar agents.

25 For the construction of 3-dimensional layered devices, alternating "monolayers" of particles can be deposited that will form three-dimensional architectures with considerable performance improvements. This approach will be most beneficial when alternating monolayers of metal particles as the current collector with monolayers of electrocatalyst particles. This 3-dimensional 30 structure leads to performance improvements as a result of the high surface area and intimate contact between conductor and electrocatalyst particles. This design is schematically illustrated in Fig. 11.

- In the embodiment illustrated in Fig. 11, the device 4100 can be fabricated as follows. The base 4102 (gas diffusion layer) is coated with a composite layer 4103, preferably using a direct-write method. This can be done with multiple jets/heads in series with different compositions in each to form a quasi-gradient.
- 5 The layer 4103 includes alternating thin layers of current collector particles (4105, 4106, 4107, 4108) and electrocatalyst particles (4109, 4110 and 4111). The particle layers are dispersed in a hydrophobic matrix near the base 4102 and a hydrophilic matrix near the separator 4116. The hydrophobic/hydrophilic ratio changes accordingly through the thickness of the layer 4103. Then an overcoat of electrolyte composition is applied using similar methods or other technologies. For example, the electrolyte can be an aqueous solution of potassium hydroxide, KOH. It can be deposited as part of the ink formulation throughout the printed layer in which case an additional overcoat may not be necessary. The layers can also be deposited without the electrolyte, which can
- 10 then be applied as an overcoat afterwards to infiltrate the underlying layers when it can be deposited using a method that can withstand the corrosion of the KOH. A separator layer 4116 is then applied using a direct-write method.
- It is expected that when decreasing feature size and layer thickness in the air cathode there will be a point at which further reduction in size will be detrimental to battery performance. It is possible to print layers that are about one particle thick which corresponds to dimensions of about 1 to 2  $\mu\text{m}$ . At these sizes it is possible that certain parameters such as pH, concentration, and electric field gradients may dominate the performance of the device and possibly be detrimental. The layer in which this is likely to have the most significant effect
- 15 is in the current collector. The line width and pitch can be varied from the extreme of a largely "transparent" grid to a microporous layer that could limit battery performance due to a large IR drop. Calculations indicate that down to a layer thickness and feature size of 20  $\mu\text{m}$ , there is no significant problem of IR drop.
- 20 One of the problems associated with batteries that use electrolytes is carbonate formation from  $\text{CO}_2$ . A  $\text{CO}_2$  reduction layer can be used to alleviate this problem. For example, selective adsorption of  $\text{CO}_2$  by a high surface area

WO 01/93999

PCT/US01/18565

metal oxide such as Group II metal oxide can be used. The molar volume increase on formation of  $MCO_3$  from  $MO$  on reaction with  $CO_2$  is considerable which may result in restricted mass transport of  $O_2$  in the cell depending on the porosity and other factors. Therefore, heavy metal oxides are preferred since 5 the expansion in volume decreases with increasing atomic weight of the metal ion. As an alternative, the layer can be used to initiate a catalytic reaction to convert the  $CO_2$  to an inert or even useful species. This can have the additional advantage that oxygen is formed which can benefit cell performance. This layer must be placed between the air and the electrocatalyst layer. Figs. 12(a) and 10 12(b) illustrate two placements for this layer. In Fig. 12(a) the  $CO_2$  reduction layer 4218a is placed between the electrocatalyst layer 4206a and the carbon conductor layer 4204a. In the embodiment illustrated in Fig. 12(b), the  $CO_2$  reduction layer 4218b is placed between the base 4201b and the current collector 4202b.

15 The thin film air cathodes of the present invention and described above are also particularly advantageous for use in the electrodes of rechargeable batteries such as rechargeable zinc-air batteries. A zinc-air battery is schematically illustrated in Figs. 13(a) and 13(b).

Specifically, Fig. 13(a) illustrates a zinc-air battery 500 in charging mode. 20 The battery 500 includes air electrodes (cathodes) 502 and 508 and a zinc electrode (anode) 504 which includes a layer of zinc 506. The electrodes are typically packaged in a flat container that is open to the air. When the battery cell discharges, the zinc metal 506 is oxidized to  $Zn^{2+}$ . When all the zinc has been oxidized, the battery 500 is recharged and  $Zn^{2+}$  is reduced back to zinc 25 metal 506. The direct-write deposition methods of the present invention can advantageously be used to produce such electrocatalytic devices by depositing the metal-carbon composite powders in discrete patterns, having a thin, dense structure.

Typically, the active components of a battery such as a zinc-air battery are 30 encased in a metal can. According to the present invention, a thin battery construction that does not utilize a traditional metal can is provided. In this embodiment, a thin current collector is printed on a thin gas diffusion layer, such

WO 01/93999

PCT/US01/18565

as porous TEFILON. A thin composite layer of hydrophobic/catalyst material can be deposited on the current collector, as is described above. An electrolyte, preferably a gel electrolyte, is deposited over the catalyst layer and an anode is deposited on the electrolyte. Thereafter, a water impermeable and gas impermeable layer such as an epoxy or silicone can be coated over the entire upper structure to seal the active components. The end result is a thin battery package with a significantly reduced volume as compared to traditional battery packages.

The present invention is also directed to a novel battery system that is a hybrid of existing metal hydride and zinc/air technologies, referred to as a metal hydride/air (MH/Air) battery. The properties of different battery systems are illustrated in Table 1.

Table 1 Characteristics of Battery Systems

Battery System	Specific Energy (Wh/kg)	Energy Density (Wh/L)	Specific Power (W/kg)	Cycle Life
Li-ion	250	200	100-200	1000
Metal Hydride	70	250	70-280	500
Zinc/Air	250	200	200-450	200
Metal Hydrides/Air	320	250	100-350	1000

15

The metal hydride/air battery according to the present invention advantageously combines the advantages of the anode from a metal hydride battery with the air cathode of the present invention. As is illustrated in Table 1, the metal hydride/air battery provides many of the advantages of a zinc/air battery such as high specific energy and specific power, but also has an increased cycle life.

The metal hydride/air battery according to the present invention includes a metal hydride anode and an air cathode, with an alkaline electrolyte disposed between the two electrodes. During discharge, oxygen and water are converted to hydroxyl ions which are transported to the anode where they react with the metal hydride to form electrons which can be routed to produce energy. During recharge, the water is reacted at the metal hydride electrode to create hydroxyl ions which are then reacted at the oxygen electrode to liberate oxygen.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

The metal hydride/air batteries of the present invention are particularly useful in miniaturized devices such as GPS (Global Positioning System) transceivers. Each metal hydride/air battery cell can provide approximately 0.9 volts of power and at least four such cells would be utilized in a GPS battery to provide a total voltage of 3.6 volts, which is sufficient for GPS requirements. The battery is thin, light-weight and can be recharged many times. It is estimated that each cell would have a mass of about 4 grams. Although the battery has a slightly lower power density than a zinc air battery, the battery has a much longer useful life. The air cathode which permits recharge can be combined with different anodes to tailor the performance for different applications. Such applications can include, but are not limited to unmanned vehicles, smart cards, GPS transceivers, RF tags, various sensors, immunoassays, telemetry and other portable communications.

Metal-air rechargeable batteries were previously limited by problems with the air electrode. The problems included rechargeability, cycle life and environmental stability. The direct-write deposition process of the present invention enables high performance battery such as the foregoing to be fabricated. The method is adaptable to different performance requirements, produces thin and lightweight layers, is cost effective and efficiently uses the materials. The ability to digitally control the deposition allows simple design changes to be made.

The batteries advantageously provide improved volumetric and gravimetric energy density, increased capacity, increased cycle life, higher discharge rate and a wide temperature range of operation.

The present invention is also applicable to a number of other battery technologies. For example, the methodology can advantageously be applied to the production of prismatic batteries. The methodology of the present invention advantageously enables an increase in the number of recharge cycles, increase in power density, increase in specific power, reduction of layer thickness and reduction of cell thickness thereby resulting in a smaller device.

The electrocatalyst powders and other materials that can be fabricated according to the present invention are also useful in fuel cells. Examples of fuel

WO 01/93999

PCT/US01/18565

cells include proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) and phosphoric acid fuel cells. A class of fuel cell reactions that is required to be catalyzed is the reaction of a fuel such as hydrogen gas ( $H_2$ ) to form  $H^+$  where, in the case of a PEMFC, the  $H^+$  is transported through a  $H^+$  ion transport membrane to the cathode. In this case, the fuel cell generally operates in acidic media and the cathode reduces  $O_2$  to ultimately form water as the final product. Other fuels may also be employed such as methanol, natural gas or other hydrocarbons such as methane. In some of these cases other gases which may poison the reaction or catalytically active sites such as CO are also present. These gases must be removed by the presence of an alternative active composition to that which oxidizes the fuel. As a result, the electrocatalysts aid in the removal or conversion of such species to benign products. In some cases, catalysts are also required to convert the feedstock fuel such as natural gas to a reactant having a higher  $H_2$  content. This improves the efficiency of the fuel cell and reduces formation of catalyst poisons. The catalytic compositions of the present invention are also useful to catalyze this reaction.

A PEMFC comprises the following sections: The Fuel Processor or Reformer; the Power Section of Fuel Cell Stack; and the Power Conditioner and Balance of Plant. These components are discussed below.

The fuel processor, or reformer, converts natural gas or other fuels into a hydrogen-rich, low-carbon monoxide gas stream. The composition and performance of the electrocatalyst powders in the PEMFC has a strong influence on the design of this component due to the presence of low concentrations of species in the reformed natural gas that can poison the electrocatalysts, such as CO. The ideal case is to supply pure hydrogen to the PEMFC in which case there is no need for a reformer, but this is unlikely to be the case for the foreseeable future due to a lack of an existing hydrogen distribution infrastructure.

Each fuel cell stack comprises a number of membrane electrode assemblies (MEAs). The MEAs are the regions to which the gases (fuel and air) are delivered and the conversion of chemical to electrical energy takes place, as catalyzed by the electrocatalysts. Each MEA will generate a useful voltage of

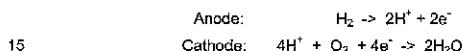
WO 01/93999

PCT/US01/18565

around 0.6 V and the number of MEAs connected in series used in the stack dictates the overall voltage of the system.

A MEA is schematically illustrated in Fig. 14. Each MEA is comprised of a number of components. The proton exchange membrane (PEM) 1702 is a proton conductive electronically insulating membrane that selectively transports protons formed at the anode to the cathode where they react with oxygen ions to form water and electricity. The PEM is typically a sulfonated perfluorohydrocarbon, referred to herein by the trade name NAFION.

The electrodes are comprised mainly of electrocatalyst in which the active catalyst is platinum or platinum group metals, supported on a conductive support such as carbon, generally written Pt/C. The requirements for the composition of the electrode catalyst are different because a different reaction occurs at each electrode.



The cathode electrocatalyst 1704 is generally Pt dispersed on carbon. For the case of pure hydrogen, the anode catalyst 1706 is also Pt/C, which simplifies and lowers the cost of the fuel cell. However, due to the unreliability of reformers, which could produce a temporary increase in CO concentration and completely destroy the Pt/C catalysts, an alloy catalyst is typically used containing ruthenium/platinum alloy on carbon (PtRu/C). As mentioned above, the performance of these materials and their design to accommodate the reformer performance is critical to cost reliability and performance of the fuel cell. The cost and performance of these precious metal-based electrocatalysts is the major contributor to the cost and performance of the fuel cell.

The gas diffusion layer is a layer of porous hydrophobic material, generally carbon-based, which is provided between the gas delivery channels contained within the bipolar plates and the electrodes to evenly distribute the gas over the surface of the electrodes.

In each MEA there is typically a pair of current collectors integrated into the bipolar plates to capture the electrons (i.e., electricity) produced during the conversion of the chemical fuel to electrical power. The bipolar plates are used

WO 01/93999

PCT/US01/18565

to mechanically support the MEA and to distribute the gas uniformly over the surface of the gas diffusion and electrode layers.

The Balance of Plant entails the remainder of the fuel cell. Operational modules, electrical and fuel interfaces are all part of this group of standard equipment.

The operation of a PEMFC will be explained in further detail with the focus on the operation of MEA, where the electrical power is generated from the fuel. An understanding of the operational requirements of the materials systems involved is critical for the successful performance and reliability of the fuel cell and provides the rationale for the significant contribution of the materials of the present invention as well as the associated direct-write technologies that are enabled. There is a critical interplay between the need for advanced materials systems and the method by which these materials are deposited to achieve the optimum structure and function in these layers. In many cases there are multiple functions that, in principle, require competing structures. This is the basis of the present invention which enables deposition of high-performance, multi-functional layers through direct-write processes.

The operation of a PEMFC MEA is described by the four stages illustrated in Fig. 15. It should be noted that a fuel cell operates continuously and these stages are identified here for purposes of understanding the process. The cell operates at a steady state at a given load, thus the processes are connected and balanced.

In this case hydrogen is used as the fuel assuming it has either been supplied as the pure fuel or is derived from the reformer uncontaminated. The hydrogen is delivered from its source via the bipolar plates and is distributed over the face of the gas diffusion layer (GDL). The hydrogen diffuses through the gas diffusion layer until it reaches the anode layer. The GDL is a gas permeable layer with the pore structure that facilitates a uniform distribution of gas by passage through its pores, but it does not result in a large pressure drop over the system. The hydrogen gas is generally humidified in order to prevent drying of the anode layer, which would result in a loss of ionic conductivity. Thus, the GDL must be capable of handling water without significantly affecting the gas diffusion

WO 01/93999

PCT/US01/18565

capability. Therefore, the GDL is designed to have the necessary materials combination to achieve a balance of hydrophobic and hydrophilic nature with a distribution of pores that are not blocked by varying levels of water.

- The anode (and cathode) layer contains a mixture of electrocatalyst (e.g., Pt/C), water and proton conduction polymer and must have a structure that allows for the following attributes: gas diffusion; selective ionic diffusion and conductivity; and selective electronic conductivity. The role of the anode layer is to catalytically oxidize the hydrogen to form hydrogen ions and electrons at the lowest possible temperature. The layer must be designed to be porous to hydrogen gas so that all the catalytically active Pt surfaces are accessible to the hydrogen molecules for maximum efficiency. Once the protons and electrons have been formed, the electrons are selectively removed (i.e., they must not travel through the proton exchange membrane to the cathode) through a conducting network of the carbon electrocatalyst support to the current collectors. Therefore the layer must not be so porous that the carbon particles are not connected. The protons formed at the Pt catalyst must be transported through the remainder of the anode layer to the membrane. This ionic diffusion requires a medium that facilitates this kind of diffusion, the requirements for which are almost completely opposed to optimization of the gaseous diffusion.
- The ionic proton diffusion requires that the catalytically active sites are also in intimate contact with a liquid or solid network, such as aqueous proton conducting polymer, that transports the protons to the proton exchange membrane. This situation described in the anode (which also applies to the cathode) is well known in electrochemical systems and is commonly referred to as the 3-phase interface. (See Fig. 5) The construction of the 3-phase interface has been a problem for a long time in electrochemical systems in general. The materials systems and deposition methods of the present invention provide the enabling solution to this problem of tailoring the structure and function of the 3-phase interface.
- The protons are selectively transported through the proton exchange membrane to the cathode. This is achieved by using a membrane that is electrically insulating (to avoid electron conduction) but which selectively enables

WO 01/93999

PCT/US01/18565

proton transport and prevents significant leakage of water. Issues associated with the performance of the PEM include the temperature of its operation and its mechanical strength. Operating the fuel cell at a higher temperature allows for higher current density, but the operating temperature of the fuel cell is limited by 5 the thermal stability of the NAFION PEM. In order to manufacture MEAs in large volume, it will be necessary to use a high speed manufacturing process which is likely to be based on reel-to-reel web drives which will require a PEM of higher mechanical strength than is currently achievable using pure NAFION.

After being selectively transported by the PEM, the protons must now find 10 their way to the catalyst of the cathode where they can react with oxygen ions to form water. This ionic transport requires a facilitating medium analogous to the case of the ionic transport requirements in the anode. Meanwhile, oxygen has been supplied to the cathode with similar requirements to diffuse through the gas diffusion layer to reach the cathode in a uniformly distributed manner. However, 15 in this case, since water is formed at the cathode, the oxygen source (usually air) is supplied dry to facilitate removal of the water that is produced. This is achieved through humidification of the remaining air constituents as they pass through and out of the cathode. The electrons produced at the anode are transported via their workload in the outside environment, back to the cathode 20 where they are distributed by the current collector back to the cathode layer. The conductive carbon particles in the cathode distribute the electrons to the active sites in the electrocatalyst, where the oxygen atoms arrive and are reduced to form oxygen ions ( $O^{2-}$ ). Two protons react with each oxygen ion to form one molecule of water. The design requirements for the cathode are 25 therefore similar to those of the anode in that gas and ion diffusion are required together with electronic conductivity. The cathode must also be able to accommodate the formation and removal of water without adverse effect.

The GDL covering the cathode must now be capable of removing the 30 water produced in the cathode in addition to the delivery of the dry air from which the oxygen selectively reacts in the cathode. This must also be achieved with the appropriate choice of materials, layer structure and layer deposition method as described above for the anode GDL.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

The performance of an MEA is primarily judged by reference to the relationship between MEA potential and current density, often referred to as a polarization curve. An example of a polarization curve is shown in Fig. 16 and a brief explanation of the influence of the MEA design on the nature of the 5 polarization curve follows.

The polarization curve shows the typical shape of the relationship between cell potential and current density. For a given MEA performance (e.g., a specific polarization curve) if better fuel and operating efficiency is required, then it is desirable to move to higher voltage. Operating a PEMFC at higher 10 voltage generally leads to higher efficiency of that cell, but it also requires a larger cell because the power density is lower. This increases capital cost in the construction of the cell but results in a lower operating cost. For a given polarization curve, operating at lower voltage generally leads to lower efficiency, but requires a smaller cell (because the power density is higher) and therefore 15 smaller capital costs, but higher operating costs. It is advantageous to move the vertical position of the curve higher (i.e., achieve higher current density at lower voltage). The vertical position of the curve is strongly influenced by a number of materials and operating factors including platinum loading. More platinum is better, but increasing the amount of platinum significantly contributes to the cost.

20 Other operating parameters include temperature, gas composition and gas utilization, all of which influence the cost and reliability of the PEMFC. The goal in designing an MEA is to maximize the vertical position of the polarization curve (i.e. performance) while minimizing the cost of the materials components, the capital cost and operating costs.

25 The connection between the shape of the polarization curve and the structure of an MEA is well understood and can be divided into different regions as indicated in Fig. 17. These regions comprise the kinetic-, ohmic-, and transport-limited regions of operation of the PEMFC MEA.

In the kinetic region, the performance is primarily dictated by the kinetic 30 performance, or reactivity of the catalyst. A more active catalyst will give a higher cell potential at a given current density. The activity of the catalyst is dictated by its structure and number of active sites.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

In the ohmic region, the performance is primarily dictated by the transport of ions and electrons. Better performance is therefore dictated by good connection between highly conductive carbons particles for electrical conductivity and a good network of proton conducting polymer connecting the catalytically active sites in the electrocatalyst to the PEM.

5 In the transport region, the performance is primarily dictated by the diffusion of gaseous species to and from the active site of the electrocatalysis. Better performance is manifest by rapid diffusion through the appropriate pore of the gas from the gas distribution manifold in the bipolar plates through the gas diffusion layer and the electrode.

10 From this description it is clear that there is a very strong influence of the materials and the structure of the layer comprising these materials on the performance and cost of the PEMFC system.

One of the major goals in this area is to increase the utilization of Pt to  
15 have the best performance at the lowest possible Pt loading. This can be achieved in a number of different ways based on both the loading of the Pt on the carbon support and the loading of the carbon supported electrocatalyst in the electrode layer of the MEA. As is described above, there is a subtle trade-off in terms of performance and Pt utilization (hence cost) depending on the conditions  
20 of operation of the fuel cell.

A purely kinetic improvement derived from the improved utilization of Pt would result in a change, for example, of up to  $0.35\text{A}/\text{cm}^2$ . Therefore, if the goal is to run the fuel cell under conditions of either current densities lower than  $0.35\text{A}/\text{cm}^2$  or voltages higher than 0.75V, the kinetic improvement is sufficient.  
25 However for operation under different conditions, i.e., at voltages lower than 0.75V and current densities above  $0.35\text{A}/\text{cm}^2$ , the kinetic improvement has a less significant impact than an improvement in the layer structure and materials because this is the region dominated by ohmic and transport characteristics. So an improvement in the layer structure could lead to a polarization curve shown in  
30 Fig. 18 under these conditions. The importance of this improvement is magnified by the power curve also shown in Fig. 18.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

This background is important for an understanding of the method of optimization of the platinum utilization by varying both the Pt content in the electrocatalyst and the thickness and structure of the electrode layer. This point can be exemplified as follows. Fig. 19 illustrates three layers of active material, 5 A, B and C, which could be an electrocatalyst layer deposited onto a support such as a gas diffusion layer or an ion conducting membrane. If the same loading of Pt on carbon is used, for example 20 wt.% Pt on C then the total weight loading of Pt measured in mgPt/cm<sup>2</sup> of B would be twice A and C would be equal to 3x the loading of A. The polarization curve measured for each of 10 these three layers may appear quite similar in the kinetic region (i.e., at low current or power density) but are likely to be considerably different in the ohmic and transport limited region even assuming the same structure as a result of the different layer thicknesses. As an alternative approach, the same Pt loading in 15 mgPt/cm<sup>2</sup> as described in the last example for layer B could be achieved using 40% Pt on C and a layer half the thickness (i.e., A). Assuming the same Pt utilization for the 40% Pt on C as the 20% Pt on C (i.e., the same kinetic performance of the electrocatalyst), then the performance at higher current and power densities would be expected to be superior for the 40% Pt on C layer 20 (other things being equal). Therefore, it is clearly important to optimize the Pt utilization at the higher Pt mass loading while simultaneously optimizing layer thickness.

Typical electrocatalyst layers can include compositions that range from pure Pt black (e.g., DMFC and electrochemical sensor applications) to very low Pt loadings on carbon such as 1 wt.% Pt on C (e.g., for electrochemical 25 sensors). Typical layer thickness can vary between 1 and 100 micrometers.

An example of this trade off is illustrated by comparing Figs. 20 and 21. In Fig. 20, the polarization curve is given for a cathode layer comprised of 20 wt.% Pt on carbon with a Pt laydown of 0.2 mgPt/cm<sup>2</sup> in the cathode. In Fig. 21, 5 wt.% Pt on carbon was employed with a laydown of 0.1 mgPt/cm<sup>2</sup>. The latter 30 loading is an extremely low loading to achieve the performance indicated by the polarization curve compared to conventionally manufactured electrocatalysts.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

These measurements were made at atmospheric pressure gases using H<sub>2</sub> and air at 50°C using a NAFION 112 membrane.

A related influence on the performance at higher current densities is the pore structure of the carbon that is used to support the Pt. This can have a dramatic effect on the ohmic and transport properties. This aspect of the present invention is illustrated in Fig. 22 which shows the difference between the oxygen and air polarization curves for two catalyst powders with the same Pt loading, same layer thickness and same measurement conditions but with different carbon support material. The improvement in performance is measured by the smaller difference in potential between oxygen and air gas (i.e., a lower number is better). Therefore, as can be seen from the plot, the alternative carbon support, which is SHAWINIGAN BLACK, is better than VULCAN XC-72.

The use of spray methods according to the present invention to produce complex multicomponent, composite particles containing electrocatalyst, carbon, hydrophobic polymer, proton conducting polymer and other components has not been disclosed in the prior art. The present invention relates to the use of spray conversion to produce particles with complex compositions useful for fabrication of MEAs in fuel cell applications.

As is discussed above, MEAs are most often constructed from particulates (electrocatalyst consisting of metal supported on carbon and electrically conducting carbon powders) and suspensions of colloidal (NAFION-containing liquids) and polymeric (PTFE suspensions in various liquids) materials. This current palette of materials that an MEA designer has to choose from is very limited. It would be highly advantageous to have other starting materials that combine these materials in different manners to allow fabrication of MEAs with characteristics that address the problems outlined above.

Fig. 23 graphically illustrates a particulate composite structure that can be fabricated according to the present invention. The structure includes electrocatalyst particles dispersed in a polymer matrix. The secondary structure of the electrocatalyst particles is micron-sized while the primary carbon support particles are 10s to 100s of nanometers in size and are decorated with clusters of the precious metal. The polymer is dispersed throughout the particle.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

A conceptually ideal electrode layer (cathode) is illustrated in Fig. 24. It is widely accepted that the ideal solution must provide several features including: a connected pathway of conducting carbon particles (the support for the precious metal) from the gas diffusion layer to allow electron transport; a connected pathway of proton conducting polymer (e.g., NAFION) to allow transport of hydrogen ions to electrocatalyst sites; hydrophobic passages to allow water to escape thereby avoiding flooding from water generated at the catalyst sites; electrocatalyst metal exposed to the proton conducting polymer to allow the protons to be readily transported to the reaction sites; sufficiently large pores to allow oxygen gas transport from the gas diffuser to all locations in the electrode; and finer scale porosity in agglomerates of electrocatalyst to allow transport of oxygen over shorter distances to reaction sites. Existing attempts at achieving this ideal situation are hindered by the lack of engineered particles, the limited printing processes dictated by the types of materials available and the types of structures derived from conventional materials.

Various deposition techniques for layer structures are discussed hereinabove. The preferred deposition technique for the active layer of an MEA structure depends on the structure and morphology of the catalyst particles and the hydrophobic component. For particle sizes smaller than about 25  $\mu\text{m}$ , syringe dispensing is more appropriate while for particles greater than about 25  $\mu\text{m}$ , techniques such as screen-printing or coating with wire-casters may be more appropriate.

The deposition method that is selected dictates the components of the flowable medium that can be used. For example, isopropanol is not suitable for syringe dispensing due to its low viscosity and high vapor pressure. An example of a formulation that is suitable for syringe dispensing is a metal oxide catalyst mixed with TEFILON powder in a 5:1 weight ratio and dispersed in alpha-terpineol. The resulting active layer is composed of 20 wt.% to 40 wt. % solids. Similarly, a formulation made for screen-printing can include a metal oxide supported on carbon and mixed with polymer-modified carbon, which are then

WO 01/93999

PCT/US01/18565

dispersed in iso-propanol. The solids loading of this formulation can be varied from 10 wt.% to 40 wt. %.

The thickness of a layer can be controlled by controlling the solids loading of the active material in the flowable medium and the writing speed during deposition. Layers having a wide range of thickness can be deposited. Fig. 25 illustrates average layer thickness as a function of solids loading as well as several SEM photomicrographs of layers deposited using a syringe dispense technique. As the layer thickness increases, there is a linear increase in the total loading of solids in the layer. A gradient in the layer composition can also be formed by controlling the composition of the ink, the writing speed and the number of sub-layers that are deposited.

While the kinetics of the electrode are controlled by the dispersion and composition of the electrocatalyst, the ohmic and transport limitations of the electrode in a power device arise mainly due to the thickness, composition and porosity of the layers. The thickness of the layers can be controlled by changing weight loadings of the powders in the layer and by changing the deposition method. The deposition method and the composition of the layer will in turn determine the porosity of the layer and the accessibility of the catalytic layers. For example, Fig. 26(a) illustrates a 60  $\mu\text{m}$  thick layer deposited by syringe dispense and Fig 26(b) illustrates a 60  $\mu\text{m}$  thick layer fabricated by screen printing. Active layer loadings from as small as 2  $\text{mg}/\text{cm}^2$  of active layer to 20  $\text{mg}/\text{cm}^2$  and higher are enabled by this approach.

The energy densities that are obtained by the power device depend on the volume of the different layers in the power device and hence the thickness of the various layers. Higher volumetric densities are obtained from the power device when thinner layers are utilized.

The formulation of an ink containing electrocatalyst powders and other hydrophobic powders to control transport processes was produced and deposited with the goal of producing a thin layer of this material on the surface of a printed silver current collector. The thickness of the layer can be as low as one particle layer thick.

As a result of the ability to rapidly determine the optimum structure-performance relationship, a complete gas diffusion electrode can be constructed using the foregoing approaches. An illustration of a printed gas diffusion electrode in cross-section is shown in Fig. 27. This gas diffusion electrode is 5 comprised of a porous gas diffusion layer on which a silver current collector has been printed. The current collector (lighter areas in Fig. 27) has dimensions of 40  $\mu\text{m}$  lines, 15  $\mu\text{m}$  in height with 300  $\mu\text{m}$  spacing. The active layer deposited onto the current collector/gas diffusion layer is comprised of materials that catalyze the chemical conversion of the gas and materials that control the 10 hydrophobicity of the layer. The layer is about 30  $\mu\text{m}$  thick.

The other active layers were deposited using direct write syringe dispense with a series of different mass loadings. Different direct write mass loadings of 5 and 12 mg/cm<sup>2</sup> in air have similar performance and have lower performance as compared to the 20 mg/cm<sup>2</sup> layer deposited conventionally. This might be 15 expected based on the lower mass of active material present. However, in air, the 5mg/cm<sup>2</sup> direct-write layer has only slightly lower performance in air compared to a conventionally deposited layer with 4 times more material because the layer structure has improved transport and catalyst utilization characteristics. Thus, in air, the performance of these two layers is comparable.

20 The difference between the electrochemical performance in oxygen vs. air (effectively an oxygen concentration dependence measurement) reveals information on the diffusion characteristics of the layer. The difference plots in Fig. 28 reveal this difference and show the improved layer characteristics of the layers formed by direct-write deposition.

25 MEAs are currently fabricated from particulates of conducting carbon supporting precious metal compositions such as Pt and Pt alloys. This material must be combined with a variety of other materials through complex MEA fabrication recipes to attempt to form the idealized structure outlined above. However, the characteristics of these particles simply do not allow for 30 straightforward fabrication of the optimum structures.

It would be highly advantageous to be able to use more complex particle structures containing:

- Agglomerated Pt/C
- PCP-Pt/C (PCP = proton conducting polymer)
- PTFE-Pt/C (PTFE = polytetrafluoroethylene polymer)
- PCP-PTFE-Pt/C
- Pt/C (proton conducting and electrically conducting polymer)

Examples of the foregoing particulate structures are illustrated in Figs. 29 to 31. The PTFE-Pt/C (hydrophobic polymer) polymer modified particle offers the following advantages. The hydrophobic material is already incorporated into the powders and does not have to be mixed in later allowing for better control over the uniformity of the hydrophobization. The same advantages described above for the structures with this polymer are also found. The PCP-Pt/C (proton conducting polymer) polymer modified particles offer the following advantages in addition to those described above. The PCP is incorporated into the secondary structure providing intimate contact of reaction sites with the polymer that transports the protons to the reaction sites. The PTFE-PCP-Pt/C polymer modified particles combine the advantages of all the materials described above and offer the possibility of fabrication of an electrode through a single material.

Finally the functions of the PCP and PTFE can be combined into one through the use of a polymer that is both a conductor of electrons and protons.

The polymer-modified particles are produced by spray conversion starting with the ingredients for the particles that are dissolved and suspended into a liquid. The liquid is atomized to form droplets that are then thermally processed to form the final particle structures. It is possible to pre-fabricate high-quality Pt/C particles, suspend them in a liquid along with the other desired components and then to spray process to form the final material.

For example, polymer-modified particles that include carbon can be fabricated in accordance with the present invention. The starting carbon material can have different degrees of initial hydrophobicity. For example, acetylene blacks such as SHAWINIGAN BLACK (Chevron Chemical Co., Houston, TX) are

WO 01/93999

PCT/US01/18565

more hydrophobic than furnace blacks such as VULCAN XC-72 (Cabot Corp., Alpharetta, GA). The volumetric weight ratio of the hydrophobic material (e.g., TFE fluorocarbon polymer) can be varied from 5:95 to 95:5.

As is discussed above, graded hydrophobicity layers can include unmodified carbon material, such as activated carbon, or an electrocatalyst such as one including an active species dispersed on a carbon support. Graded hydrophobicity layers having an average layer thickness of from 5  $\mu\text{m}$  up to 200  $\mu\text{m}$  for each individual layer can be formed in accordance with the present invention for a total layer thickness of 5  $\mu\text{m}$  up to 1 mm or higher.

If the graded hydrophobicity layer consists of a single sublayer and this layer is placed between the electrocatalyst layer and a gas diffusion layer, the hydrophobicity of this layer is substantially different than the hydrophobicity of the gas diffusion layer or the electrocatalyst layer. For example, if the electrocatalyst layer contains 5 wt.% TFE fluorocarbon polymer and the gas diffusion layer is pure TFE fluorocarbon polymer, the graded hydrophobicity layer would contain at least 25 wt.% and less than 85 wt.% of the TFE fluorocarbon polymer. In another example, if the electrocatalyst layer contains 20 wt.% TFE fluorocarbon polymer and the gas diffusion layer contains 35 wt.% of the TFE fluorocarbon polymer, the graded hydrophobicity layer would have a TFE fluorocarbon polymer content anywhere between 25 wt.% and 95 wt.%.

For applications using liquid electrolytes, such as for batteries and sensors, the graded hydrophobicity layer may consist of more than one sublayer. The sublayer with the highest hydrophobicity would interface the gas diffusion layer and the lowest hydrophobicity layer would interface the electrocatalyst layer. For example, if the electrocatalyst layer includes 10 wt.% TFE fluorocarbon polymer and the graded hydrophobicity layer consists of 3 sublayers, the sublayer interfacing the electrocatalyst layer would have at least 25 wt. % TFE fluorocarbon polymer or more, the intermediate sublayer would have 30 wt. % TFE fluorocarbon polymer or more and the sublayer interfacing the gas diffusion electrode would have at least 35 wt.% TFE fluorocarbon polymer or more.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

The graded hydrophobicity layer may serve as a microscopic gas diffusion layer in combination with macroscopic gas distribution layers such as carbon cloth or carbon paper. In one embodiment, if the electrocatalyst layer does not contain TFE fluorocarbon polymer but a proton conductive material, and the gas distribution layer is a carbon cloth or carbon paper with hydrophilic properties, the graded hydrophobicity layer can consist of several sublayers with increasing or decreasing TFE fluorocarbon polymer content towards the gas distribution layer.

For example, in PEM membrane electrode assembly in which the electrocatalyst layer contains a proton conductive material and a carbon cloth or carbon paper is used for a gas distribution layer, the graded hydrophobicity layer can consist of a single sublayer with 35 wt % TFE fluorocarbon polymer and 65 wt % carbon black, or can include several sub layers wherein the one with the lowest TFE fluorocarbon polymer content interfaces the electrocatalyst layer, and the one with the highest TFE fluorocarbon polymer content interfaces the gas distribution layer.

In another embodiment, for direct methanol fuel cells (DMFC), the graded hydrophobicity layer may consist of several sublayers, where the lowest hydrophobicity sublayer interfaces the gas distribution layer at the anode side and the highest hydrophobicity layer interfaces the electrocatalyst, or of a single layer with TFE fluorocarbon polymer concentration between 5 and 95 wt % TFE fluorocarbon polymer.

In one embodiment the graded hydrophobicity layer can be combined with the current collector of the electrochemical device and serve as a gas distribution layer with hydrophilic/hydrophobic properties tailored to the particular application.

The ultimate goal of the graded hydrophobic layers is to provide an electrode design solution for humidity control. Hydrophobicity gradients developed within an intermediate layer between the catalytic and the gas-diffusion layers enables conditions that permit capillary condensation of water to take place within its length. Such conditions create difference in the rate of transport of water through the gas-diffusion electrode and the transport of oxygen or other gas species not subject to capillary condensation.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

The present invention is also applicable to the fabrication of supercapacitors. A major constraint on the life of a battery is the peak power requirement where the energy storage in the battery is compromised for a burst of high power. One approach to solve this problem is to provide separate energy storage and power supply units where the battery would handle low power requirements and a supercapacitor could provide short duration peak power pulses.

Supercapacitors are a type of capacitor that store energy within the electrochemical double-layer at the electrode/electrolyte interface. 10 Supercapacitors have much higher power density than conventional batteries and can store much more energy on a weight and volume basis that can also deliver that energy at high discharge rate or for longer time periods than a normal capacitor. If used in combination with a battery they can become a highly efficient energy source where high currents are involved. Some of the 15 advantages that supercapacitors have over the traditional batteries are: they can be charged and discharged almost indefinitely; their recharge rate is high; and they can provide high discharge currents.

Supercapacitors are essentially Electric Double Layer Capacitors (EDLC) and utilize the separation of a charge that occurs when an electrolyte is in contact with a conductor material. Electron accumulation or depletion at the electrode caused by an external power source is counter balanced by the 20 ionic species in the electrolyte. Since the charge separation in these systems is in the order of molecular dimensions, the resultant capacitance per unit area is large. No mass or charge transfer takes place across the interface and hence 25 the benefit of supercapacitors over batteries, that they can deliver millions of cycles and maintain high current drains and cycling efficiency. However a limitation of the double layer capacitors is the low cell voltage, limited to 1 V for aqueous electrolytes and 2.5 V for organic electrolytes. High surface area electrodes result in higher capacitance. Further highly porous electrodes provide 30 larger internal effective surface area. Thus, carbon is a typical material used as the electrode due to its high surface area, low cost and ready availability.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

Metal oxides such as RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> have been researched as a potential candidate for the electrodes. The cyclic voltamogram of RuO<sub>2</sub> is almost rectangular as for a typical capacitor due to a series of redox reactions occurring in this metallic oxide. Specific capacitance as high as 750 F/g has been reported for RuO<sub>2</sub> electrodes made at low temperatures. The cost of these electrodes has however been a limiting factor in the rapid development of these electrodes commercially. The electrolyte in the supercapacitors can be an aqueous acid or an organic electrolyte. The advantage of the organic electrolyte is the higher achievable voltage. Although the aqueous electrolyte provides less voltage, it is cheaper and has higher conductance.

The supercapacitor electrodes in accordance with the present invention consist of RuO<sub>x</sub>.nH<sub>2</sub>O (hydrorous ruthenium hydroxide) dispersed on high surface area carbon. The hydrorous ruthenium oxide phase in the 50:50 Pt-Ru /Carbon black catalysts is responsible for the methanol electro-oxidation in direct methanol fuel cells and hydrogen oxidation in proton exchange membrane fuel cells using reformatte gas as fuel.

The supercapacitor materials can be manufactured as printed layers on a proton conductive polymer membrane (such as NAFION 117) that will act as the electrolyte, the separator and the adhesive layer between the electrodes. Characteristics of the supercapacitor will be tailored to match those of required for the high peak power of the battery. As a result, the supercapacitor will be made suitable for integrating into a hybrid power source device with low volume and high effective power density.

**EXAMPLES**

The foregoing description and the following examples make reference to a number of materials by use of a trade name for an example of that material. However, the embodiments of the present invention are not limited to the use of 5 such specific materials.

For example, TEFILON (E.I. duPont de Nemours, Wilmington, DE) refers to a hydrophobic polymer, more specifically a tetrafluoroethylene (TFE) fluorocarbon polymer. NAFION (E.I. duPont de Nemours, Wilmington, DE) refers to a hydrophobic and proton-conducting polymer, specifically a sulfonated 10 perfluorohydrocarbon polymer.

The description and examples also make reference to various forms of carbon by reference to trade names. The general properties of these carbon supports are listed in Table 2. SHAWINIGAN BLACK is an acetylene black available from Chevron Chemical Co., Houston, TX. VULCAN XC-72 is a 15 furnace black available from Cabot Corp., Alpharetta, GA, and is also available in graphitized form. NORIT SA-3 is an activated carbon also available from Cabot Corp., Alpharetta, GA. PWA is an activated carbon available from Calgon Carbon Corp., Pittsburgh, PA. BLACKPEARLS is available from the Cabot Corp., Alpharetta, GA and KETJENBLACK is available from Akzo Nobel, Amersfoort, 20 Netherlands.

Table 2. Carbon Blacks used as Catalyst Supports

Carbon Source	Particle Size (micrometers)	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
SHAWINIGAN BLACK	0.056	80
VULCAN XC-72	0.039	240
Graphitized VULCAN XC-72	0.5*	100*
NORIT SA-3	22	700
PWA	22	820
BLACKPEARLS	0.4*	1400*
KETJENBLACK	0.4*	1400*

\*These values are approximate.

GRAFO 1300 and GRAFO 1322 are aqueous dispersions containing 20 25 and 22 wt. % carbon respectively and are available from Fuchs Lubricant,

WO 01/93999

PCT/US01/18565

Harvey, IL. The GRAFO suspensions used the same cellulose-based binder system to aid in the long-term stability of these carbon dispersions. This binder decomposes by about 300°C, and has a long shelf life. GRAFO 1300 is a dispersion of SHAWINIGAN BLACK and GRAFO 1322 is a dispersion of 5 VULCAN XC-72.

These GRAFO dispersions are slightly alkaline, with a pH of about 9. Due to the nature of the binder, it is only stable at pH above 6. This was not a problem when making Pt/C electrocatalysts using  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  as a platinum precursor, as the dissolved salt has a neutral pH.

10

1. **MnO<sub>x</sub>/C Supported Electrocatalyst Particles**

Two groups of MnO<sub>x</sub>/C composite electrocatalyst examples were prepared according to the present invention. A first group was prepared by ultrasonic aerosol generation of KMnO<sub>4</sub>, Mn-nitrate or both with GRAFO 1300 at 15 a precursor concentration of 5 weight percent. The aerosol was heated in a hot-wall reactor (tubular furnace) at a reaction temperature ranging from 200°C to 400°C. A second group was prepared using a spray nozzle to generate an aerosol from KMnO<sub>4</sub> and GRAFO 1300 which was heated in a spray dryer at temperatures ranging from 149°C to 315°C. Air was used for the carrier gas for 20 all examples.

The aqueous dispersions also included an anionic surfactant. Additional amounts of a nonionic surfactant (TRITON X-405, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) were added in some of the examples. Triton X-405 is a 70 wt. % solution of polyoxyethylene(40)-isooctylphenylether in water. The GRAFO 1300 was 25 suspended in water and the Mn precursor, previously dissolved in water, was slowly added to the carbon suspension while stirring. The surfactant, added to the carbon suspension prior to the Mn precursor, reduces precipitation when the Mn precursor is added. The reaction temperature for all examples was maintained below about 400°C since excessive temperatures (e.g., above 30 600°C) can burn-off carbon when air is used as the carrier gas.

More specifically, for the spray nozzle generation, a batch of MnO<sub>x</sub>/C powder was prepared in a spray drying apparatus in the following manner. 35.6

WO 01/93999

PCT/US01/18565

kg (78.3 lbs) of carbon paste was added to a batching vessel. 65 kg (143 lbs) of de-ionized water was then added to the carbon paste and mixed thoroughly. 0.13 kg (0.286 lbs) of the nonionic surfactant was added to the mixture and the mixture was stirred for approximately 10 minutes. In a separate vessel, 2.27 kg (5 lbs) of potassium permanganate was dissolved in 65 kg (143 lbs) of de-ionized water. The solution was mixed for 20 minutes to allow the KMnO<sub>4</sub> to dissolve. The KMnO<sub>4</sub> solution was then slowly added to the carbon paste.

The ultrasonically-generated particles had a spherical shape with the particle size varying between about 0.3 µm and 10 µm. The support phase 10 consists of primary carbon particles. Transmission electron microscopy (TEM) indicated that the support phase has a porous structure.

For the spray-dried powder, the secondary particles are larger, with diameters up to 20 µm, but the powder has an average particle size of about 5 µm. The differences in the secondary particles are related to the droplet size 15 typical for the two aerosol generation approaches.

BET nitrogen absorption was used to measure the surface area and porosity of the electrocatalyst powders generated ultrasonically and by a spray nozzle. The results indicate that the conversion temperature has an effect on the surface area. A sample converted at 400°C had a surface area of 93 m<sup>2</sup>/g, 20 while a sample converted at 350°C had a surface area of 37 m<sup>2</sup>/g. However, further reduction in the temperature to 300°C and 250°C did not produce a significant decrease in the catalyst surface area.

The presence of surfactant has an impact on the surface area. At identical conversion temperatures, the sample, which had additional amounts of 25 surfactant in the precursor solution had a lower surface area than the same powder with no additional surfactant.

Therefore, the selected aerosol generation method primarily impacts the particle size distribution, while the conversion temperature primarily impacts the surface area of the MnO<sub>x</sub>/C particles. However, the effect of conversion 30 temperature on the surface area at temperatures below 300°C is minimal. No significant changes were observed in the pore size distribution for the catalysts

WO 01/93999

PCT/US01/18565

as a function of the preparation conditions. For all spray nozzle generated samples the average pore size was on the order of 20 nanometers, which indicates a secondary carbon support phase with no significant micro-porosity.

XPS analysis (X-ray Photoelectron Spectroscopy) was also performed on these MnO<sub>x</sub>/C powders. XPS analysis provides information about the surface composition and Mn oxidation state for the electrocatalysis. XPS data indicated that different precursor formulations result in different MnO<sub>x</sub> surface species in the electrocatalysis, and therefore different catalytic activity. An average oxidation state close to Mn (IV) was obtained using KMnO<sub>4</sub> as a precursor and is likely most beneficial for the electrocatalytic activity of the samples.

XPS data also indicated that the spray conversion temperature influences the presence of surfactant in the catalyst powders. Since the remaining surfactant is deposited either on top of the active MnO<sub>x</sub> species or on the carbon surface, it could potentially influence the catalytic activity of the samples. Therefore, in order to minimize eventual negative effect of the surfactant, either higher conversion temperatures (e.g., 300°C to 400°C) should be used or the presence of surfactant in the spray solution should be minimized. An average MnO<sub>x</sub> particle (cluster) size was estimated for each sample. The estimated average particle size varied from 2 nanometers to 40 nanometers. The XPS modeling data indicated uniform deposition of the MnO<sub>x</sub> throughout the carbon support surface area.

## 2. NiCoO<sub>x</sub> Bifunctional Electrocatalysts

Bifunctional catalysts for oxygen reduction/evolution are complex electrochemical catalyst systems. These electrocatalysts must possess at least two different types of catalytic active centers, based on the fact that oxygen evolution and oxygen electro-reduction are both irreversible reactions. Among several possible chemistries, the mixed oxide system NiO:CoO (1:2) was selected for evaluation. This is one of the least sophisticated bifunctional electrocatalyst, yet demonstrates exceptional activity and sufficient cycle life.

Example catalysts were prepared by using an ultrasonic aerosol generator. The precursor solutions used to produce the catalysts were

WO 01/93999

PCT/US01/18565

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (nickel nitrate) and Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (cobalt nitrate) such that the NiO:CoO ratio is 1:2.

The catalysts on a carbon support were prepared using the nickel and cobalt precursors with a GRAFO 1300 dispersion. To prepare 10 to 20 wt.% 5 NiO-CoO on carbon, solutions of GRAFO 1300 were diluted with water and mixed with nickel and cobalt oxide precursors such that the solutions were 5 wt.% in solids. These precursor solutions were processed at 300° C or 400° C to form supported catalyst particles.

The self-supported catalysts used the same nickel and cobalt precursors 10 diluted with deionized water. These solutions were then ultrasonically generated using transducers and processed at temperatures ranging from 400° C to 600° C.

A silver phase (Ag) was introduced into some of the catalyst particles to 15 improve the conductivity of the catalyst. Silver is also known to act as a promoter in catalyst formulations. The silver content in the catalyst formulations varied from 1 to 80% by weight.

Electrodes were prepared with the self-supported bifunctional catalyst, 20 electrocatalysts supported on carbon black and a standard catalyst made by a traditional precipitation procedure. The polarization curves of the electrodes tested demonstrated that the self-supported electrocatalyst prepared according to the present invention has the most advantageous performance in oxygen reduction. The superiority of the same electrocatalyst was even more pronounced in the reaction of oxygen evolution. In this case, the NiO:CoO 25 electrocatalyst of the present invention allows evolution of the molecular oxygen at the lowest anodic potential.

Due to the superior performance of the NiO:CoO electrocatalyst of the 30 present invention in both reactions, oxygen reduction and oxygen evolution, voltaic efficiency of the electrode made with this catalyst is the highest: between 65% and 62% within the expected range of operating current densities of 10 to 20 mA/cm<sup>2</sup>. This is very promising, as voltaic efficiencies above 55% are considered practical, and in commercial battery systems they usually do not exceed 60%.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

As discussed above, Ag was incorporated in some of the catalysts. The Ag content was varied from 1 wt.% to 80 wt.% and the precursor solutions were spray dried at 800° C. The BET surface area of the catalyst particles dropped drastically from 29 m<sup>2</sup>/g for no Ag to about 2 m<sup>2</sup>/g for 80 wt.% Ag.

5 It was also observed that with increasing reaction temperature, the surface area of the particles as measured by the nitrogen adsorption method decreases. The electrochemical performance also decreases in the direction of decreasing surface area. Higher surface area implies a higher exposure of catalytic sites and hence better performance of the catalyst.

10 The foregoing examples demonstrate that self-supported nickel cobalt oxide catalyst can be produced using the spray processing technology of the present invention. The catalysts demonstrate good catalytic activity. High surface areas and the presence of the nickel cobalt mixed oxide phase results in superior catalytic performance. Short cycling lifetime of the bifunctional air  
15 electrode is caused by the corrosion of the electrode during oxygen evolution. In view of the fact that the gas-diffusion layer is under oxidative erosion, it is possible to replace the carbon material with a carbon that is more resistant to oxidation. TEFLON treated acetylene black (35 wt.%) used for the gas-diffusion layer may be replaced with a TEFLON treated graphite powder since high  
20 crystallinity graphite is more resistant to oxidation than carbon blacks. Another modification may be to completely eliminate carbon from the electrode by using a different gas diffusion layer such as a pure TEFLON sheet.

### 3. Metal-Carbon Supported Electrocatalyst Particles

25 Further examples in accordance with the present invention utilizing metal dispersed on a carbon support were prepared. A first set of powder batch examples were prepared by ultrasonic generation of a precursor composition including carbon dispersed in a solution of Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub>. The resulting aerosol was carried in either air or nitrogen and was heated in a tubular  
30 furnace reactor at temperatures ranging from 200°C to 700°C. All of these examples were prepared using GRAFO 1300 as a carbon source.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

The resulting secondary carbon particles were substantially spherical with the particle size varying between 1  $\mu\text{m}$  and 2  $\mu\text{m}$ . The secondary particles (support phase) consist of primary carbon particles of about 30 nanometers in diameter with various sizes of Pt particles and particle clusters dispersed thereon. The secondary electrocatalyst particles have a highly porous structure.

The BET nitrogen absorption method was used to analyze the surface area of the ultrasonically generated Pt/C catalyst powders. Both the conversion temperature and the carrier gas composition had an effect on the catalyst surface area. When air is used as a carrier gas, the surface area is higher at a 10 conversion temperature of 300°C (89  $\text{m}^2/\text{g}$ ) compared to 200°C (22  $\text{m}^2/\text{g}$ ). However, a further increase of the conversion temperature to 400°C did not lead to significant change in the surface area. In contrast, when nitrogen is used as a 15 carrier gas, the catalyst surface area increases to 125  $\text{m}^2/\text{g}$  at 500°C and a further increase of the conversion temperature to 700°C also decreases the surface area.

Analysis of the changes in the surface area as a function of the spray conversion temperature and carrier gas composition led to the following conclusions:

- 20 • when air is used as a carrier gas, spray conversion temperatures above 300°C are not significantly beneficial for increasing the surface area;
- when nitrogen is used as a carrier gas, the powder surface area is generally higher compared to powders generated with air as a carrier gas;
- 25 • if nitrogen is used as a carrier gas, a conversion temperature of 500°C is advantageous for producing a high surface area powder; and
- the surface area after spray conversion is at least three times lower than the surface area of the original carbon support.

XPS analysis was performed on the samples to provide information about 30 the Pt oxidation state and dispersion in the catalysts.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

It should be noted that for Pt-based fuel cell catalysts supported on carbon highly dispersed Pt metal clusters are required for achieving high catalytic activity. Therefore, achieving high dispersion of Pt in the Pt (0) state can be used as criteria for the prediction of catalytic performance of the fuel cell

5 catalysts.

In order to find optimal spray conversion conditions for achieving complete Pt reduction and high dispersion, the changes in these characteristics as a function of the spray conversion temperature and the carrier gas composition were analyzed. It was determined that a conversion temperature of

10 at least 500°C is necessary with air as a carrier gas to achieve a reasonably high degree of conversion to the Pt (0) oxidation state. There are no significant differences observed when nitrogen is used as a carrier gas. An increase of the conversion temperature to 700°C did not lead to improved results. Therefore,

15 when  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  precursor is used in the formulations, a temperature of at least about 500°C seems adequate for achieving complete conversion of the precursor and formation of Pt metal species.

As mentioned above, the dispersion of the Pt clusters is of significant importance for achieving high catalytic activity. In general, at identical spray processing temperatures, the catalysts made with nitrogen as a carrier gas show

20 better dispersion of Pt on the support surface as measured by XPS. An increase of the spray processing temperature up to 500°C leads to improved Pt dispersion for both air and nitrogen as the carrier gases. Increasing the spray processing temperature to 700°C was not beneficial for the Pt dispersion. The highest dispersion was observed for an example which was prepared at 500°C

25 processing temperature in nitrogen. Further, no nitrogen impurities were detected for this sample, whereas about 1.5 atomic percent impurities were detected for a prior art Pt/C catalyst powder.

Two examples were synthesized with a different Pt precursor ( $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ), with only 10 weight percent Pt. The XPS data for these samples showed that a

30 reaction temperature of at least 400°C in air is necessary for achieving the Pt (0) oxidation state from this precursor. The Pt has higher dispersion for the sample

WO 01/93999

PCT/US01/18565

prepared at 300°C compared to the sample prepared at 400°C. This result is in contrast with the XPS data for samples based on Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> precursor, for which higher conversion temperatures led to better Pt dispersion. This result suggests that H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> precursor converts at lower temperatures compared to 5 Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and undesirable diffusion and agglomeration of Pt clusters occurs at higher conversion temperatures.

TEM data indicated that the overall cluster size distribution for a sample that was spray converted at 500°C in nitrogen was significantly better compared to a sample that was spray converted at 500°C in air. This observation is in 10 agreement with the XPS data for Pt dispersion and confirms that carrier gas has influence on the catalyst formation and Pt dispersion in particular.

Samples of the foregoing Pt/C electrocatalysts were evaluated in PEM fuel cells and the results of the electrochemical characterization were compared to two commercially available electrocatalysts.

15 Gas diffusion cathodes were fabricated by the catalyst ink method. The Pt/C catalyst was dispersed in a NAFION/alcohol/water solution to give a stable ink suspension. Specifically, 1 g of the electrocatalyst was mixed in 2 ml *i*-propanol (after being wetted with a small amount of water to avoid pyrogenic effects), and suspended in 10 ml of stock NAFION solution (5 wt. % of polymer 20 in water/*i*-propanol mix). This ink yields a Catalyst/NAFION ratio of 2:1, which is to remain during the electrode preparation in order to incorporate the electrocatalyst particles into the NAFION polymer electrolyte membrane.

The gas diffusion electrode is prepared by brush application of a suspension of SHAWINIGAN BLACK and TEFLON emulsion to give a 35 to 40 25 weight percent TEFLON/carbon ratio onto a carbon cloth. The gas-diffusion electrode, soaked with the TEFLON/carbon suspension, is heat treated at 300°C to 350°C for 1 hour. This temperature range is near the glass-transition point of the TEFLON material.

The Pt/Carbon electrocatalyst ink is applied on the impregnated cloth by a 30 brush when the electrode is mounted on a hot plate at 90 to 100°C. The electrode is then treated at 155°C in air for 20 to 30 minutes, which is close to

WO 01/93999

PCT/US01/18565

the melting point of NAFION material. The catalyst loading is determined from the electrode weight.

The platinum loading of the cathodes was  $0.20 \pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$  which is considered low by industrial standards for oxygen electrocatalysts. All hydrogen electrodes (anodes) were loaded with  $0.05 \text{ mg/cm}^2$  of platinum using a 10 % Pt/C commercial catalyst.

Membrane electrodes assemblies (MEAs) were fabricated by hot pressing electrodes symmetrically (catalyst side facing the membrane) onto both sides of a NAFION 112 PEM at  $200^\circ\text{C}$ , to allow melting of the membrane and the NAFION material from the catalytic layers. The performance evaluation of MEAs was carried out in test cell with a working area of  $50 \text{ cm}^2$  between ribbed graphite plates and copper end plates at  $50^\circ\text{C}$  and an atmospheric pressure of humidified reactant gases.

Fig. 32 illustrates a comparison of voltamograms (cell potential vs. current density plots) for MEAs comprising different commercial catalysts (Samples 4A and 5A) and a catalyst according to the present invention, prepared and measured under identical conditions. The results were obtained with electrocatalysts containing 20 weight percent platinum on an identical carbon black support. It is evident from these curves that the electrocatalyst of the present invention demonstrates superior performance in the MEA. Numerical expression of this superiority can be derived from the current density corresponding to a cell potential of 0.6 V. Both prior art electrocatalysts provide about  $400 \text{ mA/cm}^2$  while the electrocatalyst of the present invention provides  $600 \text{ mA/cm}^2$ , a 50% improvement of MEA performance at a cell potential of 0.6 V.

Fig. 32 illustrates that the electrode fabricated with the electrocatalyst of the present invention demonstrates overall higher current densities within the entire investigated range of potentials. At the same time, the polarization curve is characterized by lower dependence of the current on the potential (lower negative slope of the curve in its "linear" portion), which indicates lower ohmic resistance of the catalytic layer. The dependence of the potential on current density remains practically linear even at high current densities, indicating that

WO 01/93999

PCT/US01/18565

there is no expression of any diffusion limitations in the investigated current density range. TAFEL plots of this data indicated that the improvement was due to higher catalytic activity of the electrocatalyst.

The improvement in catalytic activity of the electrocatalyst of the present invention when compared to the prior art samples can be explained by the platinum cluster size and its distribution on the carbon surface. SEM microphotographs of the electrocatalysts of the present invention compared to the prior art electrocatalyst show that the catalyst of the present invention possesses a significant amount of smaller size platinum clusters (1 - 2 nm) compared to the prior art samples. This results in an increased platinum utilization and a larger reaction interface in the active layer of the oxygen electrode.

Fig. 33 illustrates the performance of two examples of the present invention with different Pt content when ambient air is used to feed the oxygen gas diffusion electrode in the cell. As expected, the electrocatalyst with the lower Pt content (10% Pt/Carbon) provides lower current densities compared to the one with higher metal content (20% Pt/Carbon). It should be noted, however, that the curves are obtained with electrodes that have been prepared with identical total amount of Pt. Thus, the lower Pt content sample has been applied in an amount doubling the use of the catalyst. Reduction of the electrochemical performances however, is still to the level of those obtained with the prior art electrocatalysts (compare Fig. 33 and Fig. 32). The 10% Pt/Carbon sample curve of the present invention overlaps with the 20% Pt/Carbon prior art samples.

Fig. 34 is obtained with the same MEA as Fig. 33 and illustrates the performance of the electrocatalysts of the present invention with different Pt content when pure oxygen is used to feed the oxygen gas diffusion electrode in the cell. Flowing pure oxygen through the electrode largely eliminates the mass transport limitations, especially those associated with macro-diffusion processes.

The curve obtained from the electrocatalysts with lower Pt content (10% Pt/Carbon) is shifted to approximate the one obtained from the catalyst with higher metal content (20% Pt/Carbon). Thus, Fig. 34 demonstrates that lower

WO 01/93999

PCT/US01/18565

performance of the 10% sample (as illustrated in Fig. 33) is associated with the thickness of the catalytic layer formed when double the amount of material is used.

- An additional set of examples were prepared to identify the optimum set  
5 of structural parameters that give the most active electrocatalyst for the oxygen reduction reaction at the air cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). The activity of the electrocatalyst is dependant on the oxidation state and dispersion of the platinum, which will be influenced by the spray conversion process conditions, carrier gas, precursor salt, and type of the carbon support.  
10 The evaluation of these Pt/C electrocatalysts was accomplished by a variety of techniques such as nitrogen adsorption (BET), XRD, TEM, XPS, CO chemisorption, as well as electrochemical evaluation.

A number of examples were prepared as follows: one sample comprised of 10 wt% Pt on SHAWINIGAN BLACK with Pt crystallites of 6.3nm and a Pt  
15 loading of 1.43 mgPt/cm<sup>2</sup>; a second sample comprised 20 wt% Pt on SHAWINIGAN BLACK with Pt crystallites of 5.2 nm and a Pt loading of 2.66mgPt/cm<sup>2</sup>; a third sample comprised 10 wt% Pt on VULCAN XC-72 with Pt crystallites of 4.6 nm and a Pt loading of 1.23mgPt/cm<sup>2</sup>; and a fourth sample  
20 comprised 20 wt% Pt on VULCAN XC-72 with Pt crystallites of 11.4 nm and a Pt loading of 2.95mgPt/cm<sup>2</sup>.

The examples were tested in an alkaline electrolyte and a Tafel plot was obtained. Some general conclusions can be drawn. SHAWINIGAN BLACK appears to have better performance than VULCAN XC-72. A smaller crystallite size performs better than a larger crystallite size (as determined by x-ray  
25 diffraction). A lower Pt content powder at a lower loading is as good or better than a higher Pt content powder at a higher loading.

The purity of the dispersed phase on the carbon surface is also important in determining the electrocatalytic performance of powder. Typical solution precipitation processes that are used to produce precious metal-based carbon  
30 supported electrocatalysts use sulfur containing reagents or surfactants. Since sulfur is a poison to the catalytic activity of Pt, any trace amounts of residual sulfur can lead to a significant reduction in performance. The materials

WO 01/93999

PCT/US01/18565

produced by the process described herein do not require the use of ligands, complexing agents or surfactants that contain elements that poison the activity of the final catalyst. As a result, the process described herein results in materials with a high purity level.

- 5 In yet another set of examples, 10 weight percent and 20 weight percent platinum on carbon commercial catalysts were analyzed for comparison with catalysts of the present invention. The fuel cell catalysts of the present invention were prepared by one of four routes: ultrasonic transducer (single and multiple); spray dryer; ultrasonic spray nozzle; and post-processing.
- 10 All samples were prepared in similar fashion regardless of the processing system used. The carbon dispersion was first diluted with water while shear mixing, and then the dissolved metal salt was slowly added. The precursor dispersion was sheared for 10 minutes following the addition of the metal salt to insure a homogeneous suspension.
- 15 Samples generated using ultrasonic transducers utilized a precursor composition including 20, 50 or 60 wt.% Pt (as either  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  or  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ) and GRAFO 1300 as a carbon support. Reaction temperatures varied from 250°C to 600°C. Samples produced using an ultrasonic spray nozzle utilized a precursor including 5 wt.% to 60 wt.% Pt (as either
- 20  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  or  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) and either GRAFO 1300 or GRAFO 1322 as a carbon support. Reaction temperatures varied from 350°C to 700°C. Samples generated using a spray dryer utilized a precursor composition including 5 wt.% to 40 wt.% Pt (as either  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  or  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) and GRAFO 1300 or GRAFO 1322 as a carbon support. The inlet temperatures varied up to 526°C and the
- 25 outlet temperature varied up to 287°C.

Fig. 35 illustrates the inverse relationship between the platinum loading and surface area. Since the surface area is normalized per gram of catalyst and the loading of the Pt increases (the density of Pt is significantly higher compared to that of the carbon support) this result is expected. It is important to note, however, that the changes in the surface area of the catalysts generated by ultrasonic spray nozzle and on the spray dryer are almost identical if the same carbon support is used (GRAFO 1300, which is a dispersion of SHAWINIGAN

WO 01/93999

PCT/US01/18565

BLACK). For a higher surface area support such as VULCAN XC-72 (GRAFO 1322), the effect is even more strongly expressed due to the lower density of the carbon support.

The spray conversion temperature must be high enough to convert the platinum, but not so high that the carbon burns. Also, it is observed that the surface area of the powder increases as the reaction temperature is increased. Although this may suggest using the highest temperature possible, the loss due to the burning of carbon at elevated temperatures must also be considered.

It is generally accepted that increased dispersion of the Pt metal clusters 10 on the carbon support will result in increased catalytic activity. The degree of metal dispersion on the surface is influenced by the metal salt used, the metal loading (weight percent of metal), and the surface area of the carbon support. It stands to reason that increasing the amount of metal on the carbon surface will result in larger metal crystallites, thus a lower dispersion and reduced metal 15 surface area that is exposed. The carbon used will also influence the process temperature. It is believed that a higher surface area results in a lower decomposition temperature. An example is illustrated by comparing the processing of SHAWINIGAN BLACK vs. VULCAN XC-72. When 20 w. % platinum was run on both SHAWINIGAN BLACK and VULCAN XC-72 at 210° C, 20 increased conversion was seen for the higher-surface area VULCAN XC-72 than for the lower-surface area SHAWINIGAN BLACK. This may suggest the ability to further lower the conversion temperature by using a carbon with an even higher surface area, such as about 800 m<sup>2</sup>/g. It may also be advantageous to use a mixture of carbon supports having different surface areas. This may be 25 catalytically advantageous, for if the higher surface area carbon converts at a lower temperature, it may act as a catalyst for the conversion of the lower-surface area carbon.

X-ray diffraction (XRD) patterns of GRAFO 1300, platinum precursor Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and a mixture of GRAFO 1300 and Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dried at room 30 temperature were also obtained. This series shows that when mixed, the diffraction patterns of the starting materials (GRAFO 1300 and Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) are not merely additive. The interaction between the two compounds gives rise

WO 01/93999

PCT/US01/18565

to a completely new diffraction pattern for the dried precursor dispersion. The diffraction pattern that is seen for the precursor dispersion dried at room temperature is identical to that of catalyst powder that has been processed at elevated temperature, but not high enough to convert the platinum precursor.

5        Generally, the size of the crystallites is inversely proportional to the dispersion of the platinum on the carbon support - highly dispersed platinum will have a small crystallite size. For example, for Pt dispersed on SHAWINIGAN BLACK, XRD analysis also showed a maximum peak broadening at 10 to 20 weight percent platinum, indicating optimal small crystallite size, and therefore

10      high dispersion.

The processing of the catalysts under nitrogen to reduce the possibility of burning carbon at these high processing temperatures was also investigated. However, air proved to have superior structural results. The superior performance of catalysts generated in air is most likely due to the  
15      presence of oxygen, which aids in the decomposition of the platinum precursor ligands, carbon dispersion binders, and surfactants. When nitrogen was used, the catalyst surface was most likely poisoned with these organics that were unable to decompose.

20      The x-ray diffraction peak of Pt <111> FWHM was plotted against furnace temperature for catalysts made under both air and nitrogen. The FWHM parameter was used to estimate the dispersion of the Pt crystallites - the higher the FWHM the higher the dispersion of Pt species on the carbon support surface. For temperatures in the region of 500° C to 600° C, the use of air as both carrier and quench gases resulted in larger FWHM values than those for  
25      nitrogen, therefore a better Pt dispersion was achieved using air as a carrier and quench gas.

An illustration of the relationship between the amount of precursor and support surface area is shown in Fig. 36. For this model, the area of Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> was compared to the surface area of a given carbon support.  
30      The calculation was carried out based on the weight percent of platinum against three carbon supports of increasing surface area. The surface areas of the carbon supports used were 80, 240, and 800 m<sup>2</sup>/g, and the area of one

WO 01/93999

PCT/US01/18565

Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> molecule was estimated to be 2.25 nm<sup>2</sup>. If the total area covered by the Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is equal to that of the carbon, it should result in a monolayer of precursor molecules on the carbon surface. This will not result in a platinum monolayer, as the Pt precursor ligands are responsible for a significant portion of the precursor molecule's area. Therefore, individual Pt atoms or small clusters of platinum atoms that are well spaced should form. Additional Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> molecules result in multiple layers, which increases the probability of larger agglomerates of metal. Following this thought, if the metal loading is high enough, the entire carbon surface could become coated, resulting in a catalyst with lower activity than that of one with small metal crystallites, as the metal surface area will be lower.

The inset in Fig. 36 shows that for 20 wt.% platinum, the number of layers increases from 0.64 to 2.12 to 6.36 as the carbon surface area decreases from 800 to 240 to 80 m<sup>2</sup>/g. This suggests that not all platinum loadings are optimal for a given carbon surface area. Further, each carbon may have an ideal window of metal loadings, allowing tailoring of the Pt/C catalyst to loading requirements. This point becomes more pronounced as the metal loading is increased. Although it is impossible to predict at what point the metal loading becomes so large that the entire particle is covered, to avoid this possibility the carbon should be chosen so the number of layers is minimized, combined with experimental results.

Prior art methods of platinum catalyst preparation employ a platinum chloride precursor due to its low cost. The majority of platinum catalysts fabricated in accordance with the present invention have used Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (platinum amine) to avoid possible system corrosion common to chloride use. The chlorides are also acidic when in solution, coagulating the binders in the carbon dispersions. Coagulation of the binders results in an unstable dispersion, and settling occurs within an hour. For this reason, the amine has been the precursor salt most commonly used.

However, using the chloride precursor, the conversion temperature is lowered from about 400° C to under 350° C. This became a key point once a spray dryer was enlisted to attempt platinum catalyst production.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

An alternative to post-processing is the use of reduction agents. If conventional spray dryers are unable to reach the temperatures required for the reduction of platinum, then additives can be used to allow for the reduction to occur at lower temperatures. This method keeps the drying/calculations to one step, eliminating some of the problems associated with post-processing.

Experiments with various reducing agents suggested that an alcohol, such as ethanol or methanol, reduces the conversion temperature of platinum by about 150° C, while retaining well-dispersed crystallites.

Transmission electron microscopy (TEM) was used to measure the size of the platinum crystallites and visually inspect their dispersion. Crystallites were measured and counted to produce a rough estimate of crystallite size, as the assumption is that the crystallites at the edges of the secondary particles that can be seen are representative. Further, it is difficult to include very large particles, as the difference between what is a large particle and overlap is not always apparent.

It was observed that the crystallites dispersed on SHAWINIGAN BLACK (average size of 3.0 nm) were almost 60 percent larger as compared to those dispersed on VULCAN XC-72 (average size of 1.8 nm). The surface area of VULCAN XC-72 (240 m<sup>2</sup>/g) is a factor of 3 greater than that of SHAWINIGAN BLACK (80 m<sup>2</sup>/g). These results illustrate the dependence of the dispersion of the platinum on the surface area of the carbon support. Additionally, the Pt size distribution for the VULCAN XC-72 sample was significantly narrower than that of the SHAWINIGAN BLACK sample. The 60% difference in crystallite size also supports the claim that no identical metal loadings will be optimal for every carbon support.

As a further illustration of the present invention, hydrogen-air cells were made of a NAFION 112 membrane with a working area of 50 cm<sup>2</sup> and 0.2 mg/cm<sup>2</sup> platinum loading on the cathode side of the membrane with atmospheric pressure gases. Platinum electrocatalysts were prepared from Pt-amine and Pt-chloride using either GRAFO 1300 or GRAFO 1322 as the support.

The overall performance of the MEA is given as the PRF, which is the current density at a potential of 0.7 V. The electrochemical performance of

WO 01/93999

PCT/US01/18565

catalysts formulated with platinum chloride was considerably lower than that of those with platinum amine. The difference in the crystallite size estimated via XRD is about four times lower for the amine-based catalyst than for that of the chloride. These results suggest a better dispersion is required if platinum 5 chloride is to be used as a precursor. Since MEA preparation is labor-intensive, some of the catalysts were tested as alkaline cathodes as an approach to rapid screening. The results are not directly comparable to those obtained from MEAs, however it is believed that the relative activity is useful in ranking catalytic activity.

10 Comparison of a sample supported on SHAWINIGAN BLACK and an otherwise identical sample supported on VULCAN XC-72, made using the same spray dryer conditions again illustrates the contribution of the support to the conversion temperature. A higher surface area carbon support should be used in combination with spray dryer processing conditions.

15 It was concluded that the particles are exposed to a lower temperature in the spray dryer than in hot wall reactors. This finding suggests higher temperatures are needed for SHAWINIGAN BLACK than VULCAN XC-72, but whether the mechanism is surface area-dependent or due to the structural differences between the carbons is not readily evident.

20 The comparison of the Pt cluster size distribution between the Pt/C electrocatalysts of the present invention and prior art 10 wt.% and 20 wt.% Pt/VULCAN XC-72 was derived from TEM data. The data show that for an identical carbon support, VULCAN XC-72, and 10 wt.% Pt concentration, an average Pt crystallite size of 2.5 nm is observed for the prior art sample and an 25 average size of 1.8 nm was observed for the electrocatalyst of the present invention. This result shows that at identical Pt concentration and when the same support is used, the spray generation method of the present invention produces electrocatalysts with higher Pt dispersion.

The results of electrochemical testing are shown in Fig. 37 for 10 wt.% Pt 30 samples fabricated in a spray dryer, on VULCAN XC-72 and SHAWINIGAN BLACK supports. These electrocatalysts closely match the superior performance of the ultrasonically generated laboratory scale samples. The

WO 01/93999

PCT/US01/18565

results of electrochemical testing are shown in Fig. 38 for 20 wt.% Pt samples fabricated in a spray dryer on VULCAN XC-72 and SHAWINAGAN BLACK. The sample prepared on VULCAN XC-72 demonstrates superior performance (about a 40% improvement) compared to the 20 wt.% prior art commercial sample.

5 These Pt/C electrocatalysts were then used to produce laboratory prototype MEAs for comparison to the existing commercial MEAs. The MEAs were tested by an independent laboratory overseen by a fuel cell manufacturer. The goal was to construct MEAs with performance that meets the performance of about 600 mA/cm<sup>2</sup> at 0.6V with the lowest Pt loading possible. The low Pt  
10 loading provides the longer-term avenue to commercialization since the Pt loadings of the current commercial MEAs are too high for long-term commercialization.

A comparison of the performance of a MEA comprising 20 wt.% Pt/C catalyst at a total loading of 0.25 mgPt/cm<sup>2</sup> compared to the prior art MEA with a  
15 total Pt loading of 0.8 mgPt/cm<sup>2</sup> is shown in Fig. 39. This plot illustrates the similar performance of the 2 MEAs, under conditions where the MEA containing the electrocatalyst of the present invention contains over 3 times less Pt.

To illustrate that this result is not confined to a particular sample or Pt  
20 dispersion, another polarization curve was generated in which the application has a different set of performance specifications. In this case a 60 wt.% Pt/C sample was prepared which was tested in an MEA against pure Pt black (i.e.  
100% Pt). The lower Pt content electrocatalyst of the present invention had comparable performance at low current densities and higher performance at higher current densities.

25 An additional aspect important in the commercial applications of these materials is the timescale over which the performance is maintained. This can be measured by recording either the voltage at constant current or the current at constant voltage. Figs. 40 and 41 provide some information on the variation of the current density at constant voltage under the conditions indicated.

30 Thus, MEAs constructed using the electrocatalyst of present invention have demonstrated equal performance with 0.25 mgPt/cm<sup>2</sup> as compared to prior art MEAs with 0.8 mgPt/cm<sup>2</sup>.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

A further set of Pt/C electrocatalysts with 5, 10, 20, 40 and 60 weight percent Pt loadings were tested under identical conditions of atmospheric pressure at 50°C, with a NAFION 112 membrane, 0.05 mg Pt/cm<sup>2</sup> loading at the cathode and using a 10 wt.% Pt/C catalyst for the anode. The polarization curves reflect the performance, which is a function of the cathode electrocatalyst loading, thickness and Pt utilization.

The polarization curve illustrated in Fig. 21 above demonstrates that at 0.6 V, a current density of 400 mA/cm<sup>2</sup> is achieved with 0.1 mg Pt/cm<sup>2</sup> loading, which is identical performance as compared to a prior art electrocatalyst having a loading of 0.2 mg Pt/cm<sup>2</sup> and to that of a prior art MEA having 0.4 mg Pt/cm<sup>2</sup> cathode electrocatalyst loading. Therefore, identical performance is achieved with the electrocatalyst according to the present invention at a Pt loading that is 4 times lower.

As is discussed above, Fig. 37 illustrates that two electrocatalysts prepared in a mixed flow spray dryer show either identical performance or outperform the catalyst formed in a horizontal, hot-wall reactor. The spray dryer system, however, is capable of a production rate that is 1500 times higher than the horizontal hot-wall system.

The secondary structure of the electrocatalyst particles is critical to the performance of devices such as MEA's fabricated from the particles. To demonstrate this importance, two identical MEA's were fabricated wherein one MEA utilized the electrocatalyst particles of the present invention that were substantially intact and the other MEA utilized identical particles that had been broken down ultrasonically prior to being made into the MEA.

Specifically, 1 gram of a Pt/C electrocatalyst prepared according to the present invention (20 wt.% Pt dispersed on a VULCAN XC-72 support) was dispersed in 2 ml of deionized water and 10 ml of NAFION (66.67wt% catalyst, 33.33 wt% NAFION). This ink was sonicated in a water bath for one hour. The particle size distribution for this ink had a  $d_{10}$  of 1.9  $\mu\text{m}$ , a  $d_{50}$  of 4.7  $\mu\text{m}$  and a  $d_{90}$  of 16.0  $\mu\text{m}$ . This ink was used to print MEA 68B (Fig. 42).

WO 01/93999

PCT/US01/18565

In addition, 1 gram of the same electrocatalyst was dispersed in 50 ml of deionized water and sonicated using a sonicator for 30 minutes. The catalyst particles were broken down to a particle size distribution wherein  $d_{10}$  was 0.5  $\mu\text{m}$ ,  $d_{50}$  was 1.53  $\mu\text{m}$  and  $d_{90}$  was 4.9  $\mu\text{m}$ . This solution was then dried to obtain the dry catalyst. The catalyst was then re-dispersed in Nafion as above to print the MEA 68C (Fig. 42). The particle size distribution of the ink showed a  $d_{10}$  of 0.2  $\mu\text{m}$ , a  $d_{50}$  of 0.4  $\mu\text{m}$  and a  $d_{90}$  of 6.8  $\mu\text{m}$ .

The MEA cathodes were both loaded with 0.2 mg Pt/cm<sup>2</sup>. The results in oxygen and in air are illustrated in Fig. 42. The polarization curves in Fig. 42 illustrate the following:

1. The performance of the MEA with the electrocatalysts secondary structure intact has a higher performance both in air and oxygen compared to the broken secondary structure particles measured under identical conditions with identical loadings.
- 15 2. The performance in the range up to 200 mA/cm<sup>2</sup> is identical in air for 68B and 68C indicating that breaking the particles did not affect the kinetic performance of the catalyst in the kinetically limited performance regime.
- 20 3. The particles with intact secondary structure showed a marked improvement in performance, which increases with increasing current density.
4. The performance difference in air versus oxygen is smaller for the particles with the secondary structure intact compared to the broken particles.

25 The foregoing gives a strong indication that the secondary structure is critical to the performance in the ohmic and transport limited regimes.

4. **Pt-Ru/C and Pt-Pd-Ru/C Electrocatalysts for PEMFC Anodes**  
30 Platinum metal alloys of Pt-Ru and Pt-Pd-Ru as an active species dispersed on a carbons support were also fabricated according to the present

WO 01/93999

PCT/US01/18565

invention. The goal of the following structural and compositional characterization of binary and ternary catalysts is to identify the processing conditions that yield catalysts with the best electrochemical activity. A PEMFC anode catalyst must possess CO tolerance in addition to electrocatalytic activity for the hydrogen oxidation reaction. An important aspect of this characterization is to determine the degree of alloying between the metals. The most important analysis information is obtained from XRD, TEM, and electrochemical evaluation.

5 XRD spectra showed a peak corresponding to Pt-Ru and indicating alloying of the metals. TEM analysis showed that the Pt-Ru crystallites were well-dispersed.

10 The relative electrochemical activity of the Pt-Ru/C and Pt-Ru-Pd/C catalysts of the present invention was tested. The catalysts were pressed into electrodes and evaluated as 20 mg/cm<sup>2</sup> active layers with a gas diffusion layer of 50 mg/cm<sup>2</sup> XC-35 in 7 N KOH.

15 The addition of palladium significantly increased the electrochemical activity of the catalyst. A Pt-Pd-Ru/C was made into an MEA and tested with reformatio. The result of the reformato test is illustrated by the polarization curve in Fig. 43.

Fig. 43 compares the electrochemical activity of a sample including 20 wt % of a Pt-Pd-Ru alloy in a 2:2:1 ratio in both pure hydrogen and reformatio. The excellent CO tolerance of this catalyst can be seen from the nearly overlapping polarization curves. This Pt-Pd-Ru/C catalyst performs almost as well on reformatio as it does on pure hydrogen.

Excellent performance in the presence of small concentrations of CO and low concentrations of hydrogen is therefore possible using Pt-Ru/C and Pt-Ru-Pd/C electrocatalysts.

##### 5. Polymer-Modified Particles

The gas diffusion layer (GDL) in any power device should allow maximum gas permeability combined with impermeability to aqueous solutions. There are various methods to obtain a gas diffusion layer. Depending on the application this layer can be a continuous fluorocarbon polymer membrane, a composite

WO 01/93999

PCT/US01/18565

material such as hydrophobized carbon black or a hydrophobized metal oxide. The hydrophobic layer needs to be deposited with the right structure to form a layer that has the optimum size channels and hydrophobic pores to allow transport of the active species while preventing the electrolyte from weeping out.

- 5 Further, the hydrophobic pores need to prevent the ambient water vapor from entering the power device. The control on the hydrophobicity of the hydrophobic layer can be achieved by varying the ratio of the support and the hydrophobic component and/or by depositing a gradient of hydrophobic layers.

Table 3 summarizes the hydrophobized powder composites (polymer-modified carbon) manufactured in accordance with the present invention. Dispersions of various carbons such as SHAWINIGAN BLACK and PWA were shear mixed in different ratios varying from 5 to 60% by weight of the fluorocarbon polymer. The dispersions were then spray dried at different temperatures as shown in Table 3. Dispersions of metal oxides such as  $\text{SiO}_2$ ,  
15  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  were prepared using surfactants. The fluorocarbon polymer dispersions were shear mixed at lower power with the metal oxide dispersions to prevent foaming in the presence of the surfactants. The dispersions were then spray dried.

The surface area and pore volume of the final powders was determined  
20 by a nitrogen adsorption-desorption technique. The surface area of the final composite is determined by the surface area of the hydrophobized carbon or metal oxide.

Table 3 Polymer-modified Powder Composites

Substrate	Temp. (°F)	TEFLON (wt. %)	S.A. (m <sup>2</sup> /g)	Pore vol (cm <sup>3</sup> /g)	Avg Pore D (nm)
SHAWINIGAN BLACK	400	5	33	0.1384	16.8
SHAWINIGAN BLACK	600	5	30.3	0.1361	16
SHAWINIGAN BLACK	400	35	28.5	0.11	15.4
SHAWINIGAN BLACK	600	35	27	0.1294	19.2
Silica	800	60	81	0.614	30.3
SHAWINIGAN BLACK	640	50	31.6	0.0843	10.6
SHAWINIGAN BLACK	610	50	23	0.11	18.9
SHAWINIGAN BLACK	640	35	101	0.13	5
SHAWINIGAN BLACK	600	35			
PWA	615	50	226	0.17	3
PWA	600	50			
PWA	630	35	352	0.22	2.5
PWA	600	35			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	50			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	35			
TiO <sub>2</sub>	600	50			
TiO <sub>2</sub>	600	35			
TiO <sub>2</sub> (Hydrophobic)	600	50	19.9	0.0747	14.9
TiO <sub>2</sub> (Hydrophobic)	600	35			

The polymer-modified carbon composites were then post-treated at 300°C for 15 minutes to burn any surfactants or binders that were present, as these 5 surfactants can affect the performance of the gas diffusion layer.

The polymer-modified carbon was pressed into a gas diffusion layer with MnO<sub>x</sub>/C catalyst and measured electrochemically. Similarly, polymer-modified carbon blacks from other sources were pressed with the same catalyst to compare electrochemical performance of polymer-modified carbon blacks in 10 accordance with the present invention.

Fig. 44 is a polarization curve plotted for polymer-modified carbon blacks prepared from different sources. As can be seen from the polarization curve, polymer-modified carbons according to the present invention perform better in oxygen and in air, especially at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>, where transport 15 and diffusion limitations become predominant. This is further obvious from Fig. 45, which is a Delta E plot of the performance difference in air vs. in oxygen. The difference in oxygen vs. air is very small for the polymer-modified carbon of the present invention, which proves that the gas diffusion layer prepared with the polymer-modified carbon of the present invention is better in performance.

Printing these materials thinner with methods such as syringe dispensing and screen printing can further decrease the thickness of the gas diffusion layers. Formulations of polymer-modified carbons were prepared in alpha-terpenol and in isopropanol for depositing thin layers, which should further 5 increase performance in the transport and diffusion regimes of a polarization curve.

The polymer-modified blacks are hydrophobized using a TFE fluorocarbon polymer (TEFLON) sprayed with carbon. Similar composites can be made for different applications such as to facilitate transport of species to the 10 catalytic sites. The polymer dispersed on the support can be selected for a particular application. For example, polymer-modified NAFION carbons were prepared to facilitate the transport of protons to the NAFION membrane. NAFION solution was mixed with different carbon dispersions of SHAWINIGAN BLACK and VULCAN XC-72 and spray dried at 400°F. Table 30 is a summary 15 of these polymer-modified materials.

Table 30 Polymer-Modified Composite Powders

Product # PNF	Composition (wt.%) NAFIOn	Carbon Support	SA (M <sup>2</sup> /g)	Pore Vol (cm <sup>3</sup> /g)	Avg pore (D nm)	PSD d <sub>90</sub> microns
056129B	15	VULCAN XC-32	71.36	0.262	14.7	19
056129C	10	VULCAN XC-32	76.6	0.284	14.8	0.7
056130A	5	VULCAN XC-32	86.43	0.334	15.46	0.8
056130C	15	SHAW, BLACK	36.97	0.171	18.51	1.2
056131A	10	SHAW, BLACK	36.96	0.157	18.05	1.2
056131B	5	SHAW, BLACK	37.9	0.174	18.4	1.5

#### 6. Graded Hydrophobicity Layers

20 A number of graded hydrophobicity layers were produced in accordance with the present invention. In a first example, a single layer of TEFLON-modified carbon was printed on top of an electrocatalyst layer, the other side of the electrocatalyst layer interfacing the electrolyte. The TEFLON-modified carbon layer consisted of 35 wt.% TEFLON and 65 wt.% SHAWINIGAN BLACK. The 25 average thickness of the layer was 90  $\mu$ m and the loading of the TEFLON-modified carbon was about 2.5 mg/cm<sup>2</sup>. The printing suspension consisted of SHAWINIGAN BLACK, TEFLON particles, surfactants and water. The printed

WO 01/93999

PCT/US01/18565

layer was then subjected to roll pressing and the sample was heated at 300°C for 5 minutes to drive out surfactants used in the printing suspension

In a second example, two 50  $\mu\text{m}$  thick sublayers of TEFLON-modified carbon were printed on top of an electrocatalyst layer, the other side of the 5 electrocatalyst layer interfacing the electrolyte. The first sublayer of TEFLON-modified carbon interfacing the electrocatalyst layer consists of 35 wt.% TEFLON and 65 wt.% SHWINIGAN BLACK. The second sublayer of TEFLON-modified carbon consists of 50 wt.% TEFLON and 65 wt.% SHWINIGAN BLACK. The average thickness of the layer was 90  $\mu\text{m}$  and the loading of the 10 TEFLON-modified carbon was about 2.5 mg/cm<sup>2</sup>. The printing suspension consists of SHWINIGAN BLACK, TEFLON particles, surfactants and water. The printed layer was subjected to roll pressing and the samples were heated at 300°C for 5 minutes to drive out surfactants used in the printing suspension.

In a third example, the various layers were consecutively added to a 15 nickel mesh. First, a 100  $\mu\text{m}$  electrocatalyst layer then a 100  $\mu\text{m}$  TEFLON-modified carbon layer. The TEFLON-modified carbon layer consisted of 35 wt.% TEFLON and 65 wt.% SHWINIGAN BLACK. The electrocatalyst layer consisted of 65 wt.% electrocatalyst (with a ratio of 15 wt.% MnO<sub>2</sub> with respect to the PWA activated carbon support) and 35 wt.% TEFLON-modified carbon (35 20 wt.% TEFLON and 65 wt.% SHWINIGAN BLACK). The electrocatalyst layer and the TEFLON-modified carbon layers were deposited at 10 mg/cm<sup>2</sup> loadings. All layers were simultaneously pressed at pressure (600 kg/cm<sup>2</sup> or 160 kg/cm<sup>2</sup>) and no heating was employed.

In another example, a nickel mesh was again used and layers were 25 deposited on the nickel mesh. First, a 100  $\mu\text{m}$  electrocatalyst layer was deposited and then a 100  $\mu\text{m}$  TEFLON-modified carbon layer was deposited. The TEFLON-modified carbon layer consists of 50 wt.% TEFLON and 50 wt.% SHWINIGAN BLACK. The electrocatalyst layer consists of 65 wt.% electrocatalyst (with a ratio of 15 wt.% MnO<sub>2</sub> with respect to the PWA activated 30 carbon support) and 35 wt.% TEFLON-modified carbon (35 wt.% TEFLON and 65 wt.% SHWINIGAN BLACK). The electrocatalyst layer and the TEFLON-modified carbon layer were deposited at 10 mg/cm<sup>2</sup> loadings. All layers were

WO 01/93999

PCT/US01/18565

simultaneously pressed under pressure (600 kg/cm<sup>2</sup> or 150 kg/cm<sup>2</sup>) and no heating was employed.

- In yet another example, layers were again deposited on nickel mesh. First, a 100  $\mu\text{m}$  electrocatalyst layer was deposited. Then a first 100  $\mu\text{m}$  thick 5 TEFLON-modified carbon layer was deposited over which a second 100  $\mu\text{m}$  thick TEFLON-modified carbon layer was deposited. The first TEFLON-modified carbon layer consisted of 35 wt.% TEFLON and 65 wt.% SHAWINIGAN BLACK. The second TEFLON-modified carbon layer consisted of 50 wt.% TEFLON and 50 wt.% SHAWINIGAN BLACK. The electrocatalyst layer consisted of 65 wt.% 10 electrocatalyst (with a ratio of 15 wt.% MnO<sub>2</sub> with respect to the PWA activated carbon support) and 35 wt.% TEFLON-modified carbon (35 wt.% TEFLON and 65 wt.% SHAWINIGAN BLACK). The electrocatalyst layer and the TEFLON-modified carbon layers were deposited at 10 mg/cm<sup>2</sup> loadings. All layers were simultaneously pressed under pressure (600 kg/cm<sup>2</sup> or 150 kg/cm<sup>2</sup>) and no 15 heating was employed.
- In a further example, two layers were deposited on a nickel mesh. First, a 100  $\mu\text{m}$  thick electrocatalyst layer was deposited and then a 100  $\mu\text{m}$  TEFLON-modified carbon layer was deposited. The TEFLON-modified carbon layer 20 consisted of 35 wt.% TEFLON and 65 wt.% VULCAN XC-72. The electrocatalyst layer consisted of 65 wt.% electrocatalyst (15 wt.% MnO<sub>2</sub> dispersed on PWA) and 35 wt.% TEFLON-modified carbon (35 wt.% TEFLON and 65 wt.% SHAWINIGAN BLACK). The electrocatalyst layer and the TEFLON-modified carbon layers were deposited at 10 mg/cm<sup>2</sup> loadings. The layers were simultaneously pressed under pressure (600 kg/cm<sup>2</sup> or 160 kg/cm<sup>2</sup>) and no 25 heating was employed.

What is Claimed is:

1. A method for making an electrocatalyst powder batch, comprising the steps of:
  - a) providing a liquid-containing precursor composition to said electrocatalyst powder;
  - b) atomizing said liquid-containing precursor into precursor droplets;
  - c) heating said precursor droplets to a reaction temperature of not greater than about 700°C to form electrocatalyst particles; and
  - d) collecting said electrocatalyst particles.
- 10 2. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles are composite electrocatalyst particles comprising a support phase and an active species phase dispersed on said support phase.
- 15 3. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles are composite electrocatalyst particles comprising a support phase and an active species phase selected from the group consisting of platinum metal phases and ruthenium metal phases dispersed on said support phase.
- 20 4. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles are composite electrocatalyst particles comprising a support phase and a manganese-containing phase dispersed on said support phase.
- 25 5. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles are composite electrocatalyst particles comprising a support phase and a cobalt-containing phase dispersed on said support phase.
6. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles are composite electrocatalyst particles comprising a support phase and 25 a nickel-containing phase dispersed on said support phase.
7. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles are unsupported electrocatalyst particles.
8. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles are unsupported metal electrocatalyst particles.
- 30 9. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles are unsupported metal oxide electrocatalyst particles.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

10. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles have a unimodal size distribution with a volume average particle size in the range of from about 1  $\mu\text{m}$  to about 20  $\mu\text{m}$ .
11. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles have a bimodal size distribution with a volume average particle size in the range of from about 1  $\mu\text{m}$  to about 20  $\mu\text{m}$ .
12. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles have a trimodal size distribution with a volume average particle size in the range of from about 1  $\mu\text{m}$  to about 20  $\mu\text{m}$ .
- 10 13. A method as recited in Claim 1, wherein said heating step comprises heating said suspended droplets in a spray-dryer.
14. A method as recited in Claim 1, wherein said heating step comprises heating said suspended droplets in a mixed-flow spray-dryer.
15. A method as recited in Claim 1, wherein said heating step comprises heating to a temperature of not greater than about 500°C.
16. A method as recited in Claim 1, wherein said heating step comprises heating to a temperature of not greater than about 400°C.
17. A method as recited in Claim 1, wherein said heating step comprises heating to a temperature of not greater than about 300°C.
- 20 18. A method as recited in Claim 1, wherein said heating step comprises heating for not greater than about 100 seconds.
19. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles have a volume average particle size of not greater than about 30  $\mu\text{m}$ .
- 20 25. An energy device assembly batch as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles comprise an active species phase dispersed on a support phase and wherein said support phase comprises primary carbon particles having an average primary particle size of from about 10 to about 100 nanometers.
21. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles have an internal porosity of at least about 60 percent.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

22. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles comprise a supported active species phase having an average particle size of not greater than about 4 nanometers.
23. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles comprise a proton conducting phase.
24. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles comprise a proton conducting organic polymer.
25. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles comprise a proton conducting fluorinated organic polymer.
- 10 26. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles comprise a fluorinated organic polymer comprising functional groups selected from the group consisting of sulfate functional groups and phosphate functional groups.
- 15 27. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles comprise a polymer phase.
28. A method as recited in Claim 1, wherein said electrocatalyst particles comprise a polymer phase having fluorinated groups.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

29. A method for making a powder batch of polymer-modified particles, comprising the steps of:
  - a) providing a precursor composition comprising a first precursor phase to an inorganic material and a second precursor phase to a polymer;
  - b) atomizing said precursor composition to form precursor droplets;
  - c) heating said precursor droplets to remove liquid therefrom and form polymer-modified particles; and
  - d) collecting said polymer-modified particles.
- 10 30. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said polymer is a proton conducting polymer.
31. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said polymer is a fluorinated organic polymer.
- 15 32. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said polymer comprises functional groups selected from the group consisting of sulfate functional groups and phosphate functional groups.
33. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said polymer is a hydrophobic polymer.
- 20 34. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said polymer comprises fluorinated groups.
35. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said inorganic material is carbon.
- 25 36. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said inorganic material is carbon black.
37. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said inorganic material is furnace black.
38. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said inorganic material is acetylene black.
39. A method for making a powder batch as recited in Claim 29,
- 30 wherein said inorganic material is carbon having a surface area greater than about 400 m<sup>2</sup>/g.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

40. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said inorganic material comprises highly crystalline carbon.
41. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said inorganic material comprises carbon and said polymer is a proton 5 conducting polymer.
42. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said inorganic material comprises carbon and said polymer is a hydrophobic polymer.
43. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, 10 wherein said polymer-modified particles have a volume average particle size in the range of from about 1  $\mu\text{m}$  to about 10  $\mu\text{m}$ .
44. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said heating step comprises heating said precursor droplets in a spray-dryer.
45. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, 15 wherein said heating step comprises heating said precursor droplets in a mixed-flow spray-dryer.
46. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said heating step comprises heating to a temperature of not greater than 20 about 500°C.
47. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said heating step comprises heating to a temperature of not greater than about 400°C.
48. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, 25 wherein said heating step comprises heating to a temperature of not greater than about 300°C.
49. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said heating step comprises heating for not greater than about 600 seconds.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

50. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said heating step comprises heating for not greater than about 300 seconds.
51. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, 5 wherein said heating step comprises heating for not greater than about 100 seconds.
52. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said heating step comprises heating for not greater than about 10 seconds.
- 10 53. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said polymer-modified particles have a volume average particle size of not greater than about 30  $\mu\text{m}$ .
54. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, 15 wherein said polymer-modified particles have an internal porosity at least about 40 percent.
55. A method for making a powder batch as recited in Claim 29, wherein said composite particles have a substantially spherical morphology.

56. A method for making an electrocatalyst powder batch comprising electrocatalyst particles, said particles comprising an active species phase dispersed on a support phase, said method comprising the steps of:
- 5        a) providing a precursor composition including a support phase precursor and an active species precursor;
- b) atomizing said precursor composition to form precursor droplets;
- c) heating said precursor droplets for a time not greater than about 600 seconds to form said electrocatalyst particles; and
- 10      d) collecting said electrocatalyst particles to form said powder batch.
57. A method as recited in Claim 56, wherein said heating step comprises heating for not greater than about 300 seconds.
58. A method as recited in Claim 56, wherein said heating step comprises heating for not greater than about 100 seconds.
- 15      59. A method as recited in Claim 56, wherein said heating step comprises heating for not greater than about 30 seconds.
60. A method as recited in Claim 56, wherein said heating step comprises heating for not greater than about 10 seconds.
- 20      61. A method as recited in Claim 56, wherein said active species phase comprises platinum metal.
62. A method as recited in Claim 56, wherein said active species phase comprises manganese oxide.
63. A method as recited in Claim 56, wherein said active species phase comprises cobalt.
- 25      64. A method as recited in Claim 56, wherein said active species phase comprises nickel.
65. A method as recited in Claim 56, wherein said electrocatalyst particles have a unimodal size distribution with a volume average particle size of from about 1 to about 10  $\mu\text{m}$ .

WO 01/93999

PCT/US01/18565

66. A method as recited in Claim 56, wherein said electrocatalyst particles have a bimodal size distribution with a volume average particle size of from about 1  $\mu\text{m}$  to 10  $\mu\text{m}$ .
67. A method as recited in Claim 56, wherein said heating step 5 comprises heating said droplets in a spray-dryer.
68. A method as recited in Claim 56, wherein said heating step comprises heating said droplets in a mixed-flow spray-dryer.
69. A method as recited in Claim 56, wherein said heating step comprises heating to a temperature of not greater than about 500°C.
- 10 70. A method as recited in Claim 56, wherein said heating step comprises heating to a temperature of not greater than about 400°C.
71. A method as recited in Claim 56, wherein said heating step comprises heating to a temperature of not greater than about 300°C.
- 15 72. A method as recited in Claim 56, wherein said electrocatalyst particles have a volume average particle size of not greater than about 30  $\mu\text{m}$ .
73. A method as recited in Claim 56, wherein said support phase comprises primary carbon particles having an average primary particle size of from about 10 to about 100 nanometers.
- 20 74. A method as recited in Claim 56, wherein said electrocatalyst particles have an internal porosity of at least about 40 percent.
75. A method as recited in Claim 56, wherein said active species phase has an average size less than about 4 nanometers.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

76. An energy device assembly comprising at least a first electrode, said electrode comprising an at least an anode, a cathode and an electrolyte separating said anode and said cathode, wherein at least one of said anode and 5 said cathode comprises electrocatalyst layer including electrocatalyst particles, said electrocatalyst particles having been formed by heating suspended droplets of an electrocatalyst precursor composition to remove liquid from said precursor and form said electrocatalyst particles.

77. An energy device as recited in Claim 76, wherein said 10 electrocatalyst particles have a volume average particle size of not greater than about 30  $\mu\text{m}$ .

78. An energy device as recited in Claim 76, wherein said electrocatalyst particles have a volume average particle size of not greater than about 20  $\mu\text{m}$ .

79. An energy device as recited in Claim 76, wherein said 15 electrocatalyst particles have a volume average particle size of not greater than 10  $\mu\text{m}$ .

80. An energy device assembly as recited in Claim 76, wherein said electrocatalyst particles are composite electrocatalyst particles comprising a 20 support phase and an active species phase dispersed on said support phase.

81. An energy device assembly as recited in Claim 76, wherein said electrocatalyst particles are composite electrocatalyst particles comprising a support phase and a platinum metal phase dispersed on said support phase.

82. An energy device assembly as recited in Claim 76, wherein said 25 heating step comprises heating said suspended droplets in a spray-dryer.

83. An energy device assembly as recited in Claim 76, wherein said heating step comprises heating said suspended droplets in a mixed-flow spray-dryer.

84. An energy device assembly as recited in Claim 76, wherein said 30 heating step comprises heating to a temperature of not greater than about 500°C.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

85. An energy device assembly as recited in Claim 76, wherein said heating step comprises heating to a temperature of not greater than about 400°C.
86. An energy device assembly as recited in Claim 76, wherein said heating step comprises heating to a temperature of not greater than about 300°C.
87. An energy device assembly as recited in Claim 76, wherein said heating step comprises heating for not greater than about 600 seconds.
88. An energy device assembly as recited in Claim 76, wherein said heating step comprises heating for not greater than about 100 seconds.
89. An energy device assembly as recited in Claim 76, wherein said electrocatalyst particles comprise an active species phase dispersed on a support phase and wherein said support phase comprises primary carbon particles having an average primary particle size of from about 10 to about 100 nanometers.
90. An energy device as recited in Claim 76, wherein said energy device is a fuel cell.
91. An energy device as recited in Claim 76, wherein said energy device is a proton exchange membrane fuel cell.
92. An energy device as recited in Claim 76, wherein said energy device is a direct methanol fuel cell.
93. An energy device as recited in Claim 76, wherein said energy device is an alkaline fuel cell.
94. An energy device as recited in Claim 76, wherein said energy device is a phosphoric acid fuel cell.
95. An energy device as recited in Claim 76, wherein said energy device is a battery.
96. An energy device as recited in Claim 76, wherein said electrocatalyst particles have a substantially spherical morphology.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

97. A membrane electrode assembly comprising at least an anode, a cathode and a membrane separating said anode and said cathode, wherein at least one of said anode and said cathode comprises electrocatalyst particles fabricated by heating suspended droplets of an electrocatalyst precursor composition.
98. A membrane electrode assembly as recited in Claim 97, wherein said electrocatalyst particles are composite electrocatalyst particles comprising a support phase and an active species phase dispersed on said support phase.
99. A membrane electrode assembly as recited in Claim 97, wherein 10 said electrocatalyst particles are composite electrocatalyst particles comprising a support phase and a platinum metal phase dispersed on said support phase.
100. A membrane electrode assembly as recited in Claim 97, wherein said heating step comprises heating said suspended droplets in a spray-dryer.
101. A membrane electrode assembly as recited in Claim 97, wherein 15 said heating step comprises heating said suspended droplets in a mixed-flow spray-dryer.
102. A membrane electrode assembly as recited in Claim 97, wherein said heating step comprises heating to a temperature of not greater than about 400°C.
103. A membrane electrode assembly as recited in Claim 97, wherein 20 said heating step comprises heating to a temperature of not greater than about 300°C.
104. A membrane electrode assembly as recited in Claim 97, wherein said heating step comprises heating for not greater than about 600 seconds.
105. A membrane electrode assembly as recited in Claim 97, wherein 25 said heating step comprises heating for not greater than about 100 seconds.
106. A membrane electrode assembly as recited in Claim 97, wherein said electrocatalyst particles have a volume average particle size of not greater than about 30 µm.
107. A membrane electrode assembly as recited in Claim 97, wherein 30 said electrocatalyst particles comprise an active species phase dispersed on a support phase and wherein said support phase comprises primary carbon

WO 01/93999

PCT/US01/18565

particles having an average primary particle size of from about 10 to about 100 nanometers.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

108. A membrane electrode assembly comprising at least an anode, a cathode and a membrane separating said anode and said cathode, wherein at least one of said anode and said cathode comprises an electrocatalyst layer and  
5 said electrocatalyst layer comprises substantially spherical electrocatalyst particles.

109. A membrane electrode assembly as recited in Claim 108, wherein said electrocatalyst particles have a volume average particle size of not greater than about 30  $\mu\text{m}$ .

10 110. A membrane electrode assembly as recited in Claim 108, wherein said electrocatalyst particles are composite electrocatalyst particles comprising an active species phase dispersed on a support phase.

15 111. A membrane electrode assembly as recited in Claim 108, wherein said electrocatalyst particles have an internal porosity of at least about 40 percent.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

112. A liquid vehicle comprising electrocatalyst particles, said liquid vehicle being adapted to be deposited using a direct-write tool to form an electrocatalyst layer, wherein said liquid vehicle comprises a liquid carrier and substantially spherical electrocatalyst particles having a volume average particle size of not greater than about 30  $\mu\text{m}$  dispersed in said liquid carrier.
113. A liquid vehicle as recited in Claim 112, wherein said volume average particle size is from about 1  $\mu\text{m}$  to about 10  $\mu\text{m}$ .
114. A liquid vehicle as recited in Claim 112, wherein said electrocatalyst particles are secondary particles comprising an active species phase dispersed on primary support particles.
115. A liquid vehicle as recited in Claim 112, wherein said electrocatalyst particles are secondary particles comprising an active species phase dispersed on primary carbon support particles having an average primary particle size of from about 10 nanometers to about 100 nanometers.
116. A liquid vehicle as recited in Claim 112, wherein said electrocatalyst comprises a platinum metal active species phase dispersed on primary carbons support particles.
117. A liquid vehicle as recited in Claim 112, wherein said electrocatalyst comprises  $\text{MnO}_x$  active species phase dispersed on primary carbon support particles.
118. A liquid vehicle as recited in Claim 112, wherein said liquid vehicle comprises a solvent and a carboxy methyl cellulose binder.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

119. A method for the deposition of an electrocatalyst layer, comprising the steps of:
- a) dispersing substantially spherical electrocatalyst particles in a liquid carrier to form a liquid vehicle, wherein said electrocatalyst particles have a volume average particle size of not greater than about 30  $\mu\text{m}$ ;
  - b) depositing said liquid vehicle onto a surface using an ink-jet device; and
  - c) heating said liquid vehicle to form an electrocatalyst layer.
120. A method as recited in Claim 119, wherein said volume average particle size is from about 1  $\mu\text{m}$  to about 10  $\mu\text{m}$ .
121. A method as recited in Claim 119, wherein said electrocatalyst particles are secondary particles comprising an active species phase dispersed on primary support particles.
122. A method as recited in Claim 119, wherein said electrocatalyst particles are secondary particles comprising an active species phase dispersed on primary carbon support particles having an average primary particle size of from about 10 nanometers to about 100 nanometers.
123. A method as recited in Claim 119, wherein said electrocatalyst comprises a platinum metal active species phase dispersed on primary carbon support particles.
124. A method as recited in Claim 119, wherein said electrocatalyst comprises  $\text{MnO}_x$  active species phase dispersed on primary carbon support particles.
125. A method as recited in Claim 119, wherein said liquid vehicle comprises a solvent and a carboxy methyl cellulose binder.
126. A method as recited in Claim 119, wherein said heating step comprises heating to a temperature of at least about 200°C.

WO 01/93999

PCT/US01/18565

127. A membrane electrode assembly comprising at least an anode, a cathode and a membrane separating said anode and said cathode, wherein at least one of said anode and said cathode comprises electrocatalyst particles comprising an active species phase and a polymer phase intimately mixed with said active species phase.
128. A membrane electrode assembly as recited in Claim 127, wherein said polymer phase comprises a proton conductive polymer.
129. A membrane electrode assembly as recited in Claim 127, wherein said polymer phase comprises a hydrophobic polymer.
130. A membrane electrode assembly as recited in Claim 127, wherein said polymer phase comprises a hydrophilic polymer.
131. A membrane electrode assembly as recited in Claim 127, wherein said polymer phase comprises a fluorcarbon polymer.
132. A membrane electrode assembly as recited in Claim 127, wherein said polymer phase comprises a perfluorohydrocarbon polymer.
133. A membrane electrode assembly as recited in Claim 127, wherein said electrocatalyst particles comprise primary carbon support particles.
134. A membrane electrode assembly as recited in Claim 127, wherein said electrocatalyst particles comprise primary carbon support particles having an average primary particle size of from about 10 nanometers to about 100 nanometers.

1/31

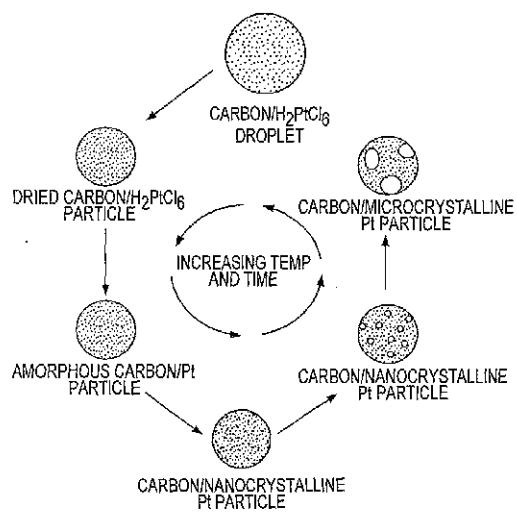


FIG.1

WO 01/93999

PCT/US01/18565

2/31

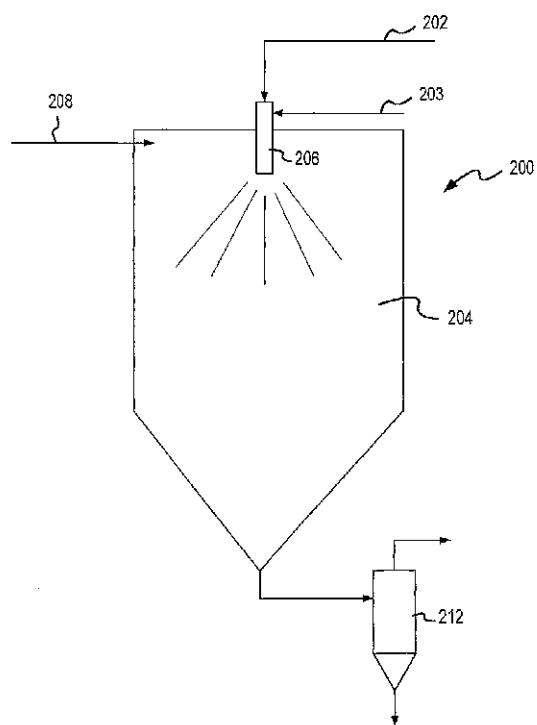


FIG.2

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

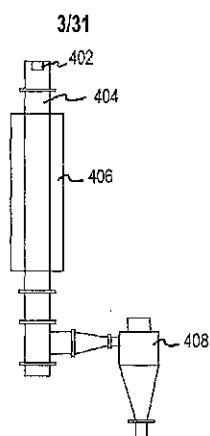


FIG.3

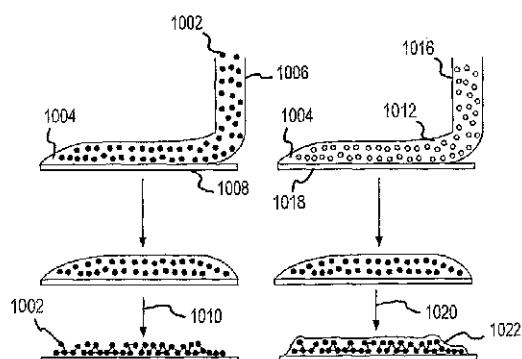


FIG.4(a)

FIG.4(b)

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

4/31

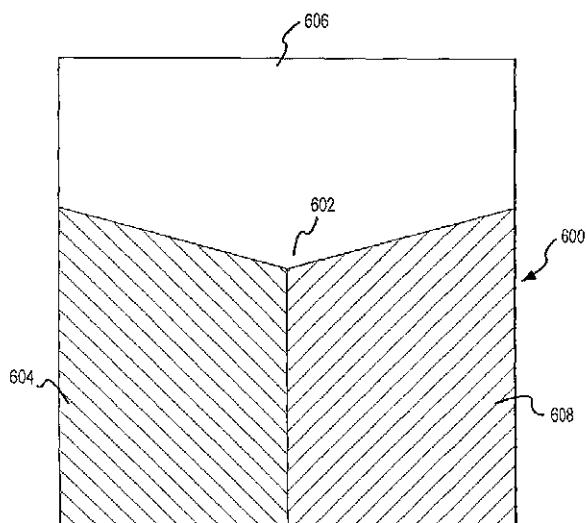


FIG.5

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

5/31

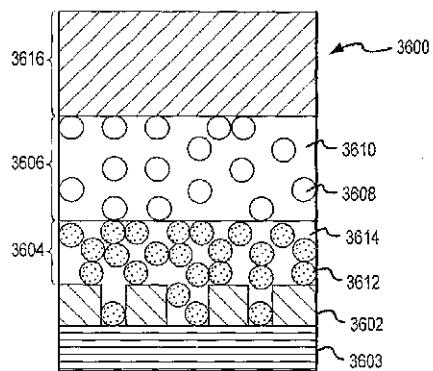


FIG.6

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

6/31

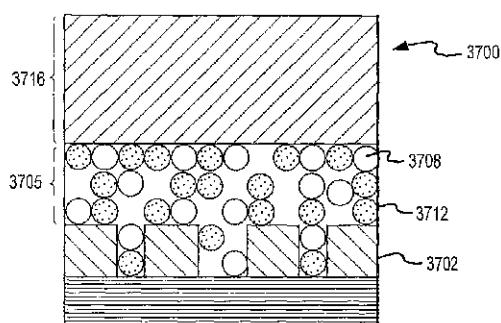


FIG.7

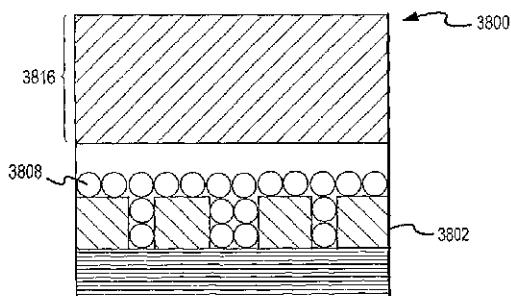


FIG.8

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

7/31

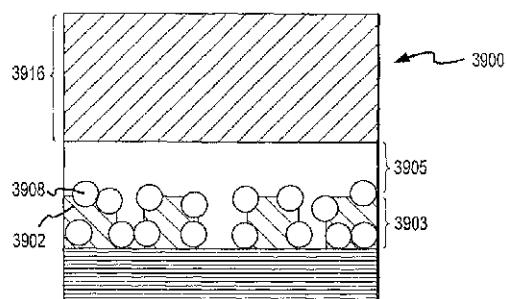


FIG.9

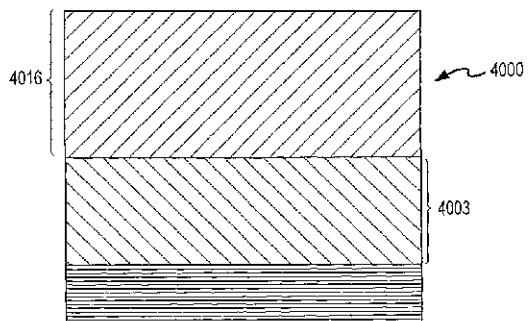


FIG.10

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

8/31

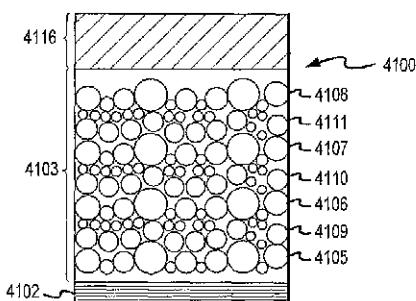


FIG.11

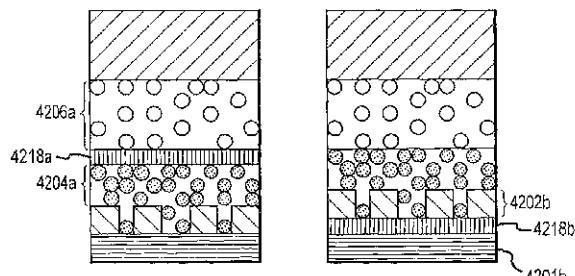


FIG.12(a)

FIG.12(b)

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

9/31

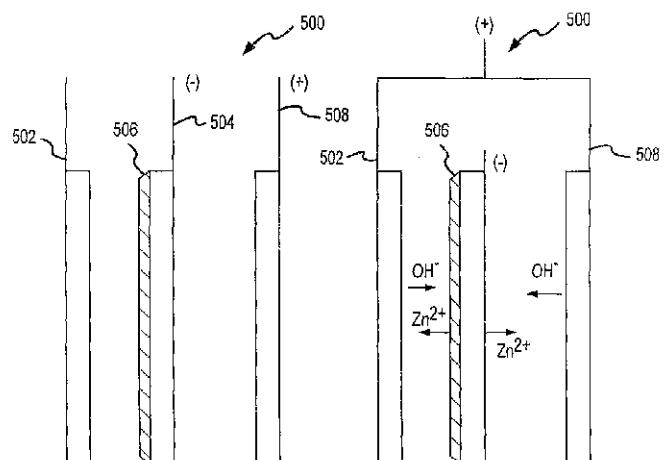


FIG.13(a)

FIG.13(b)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

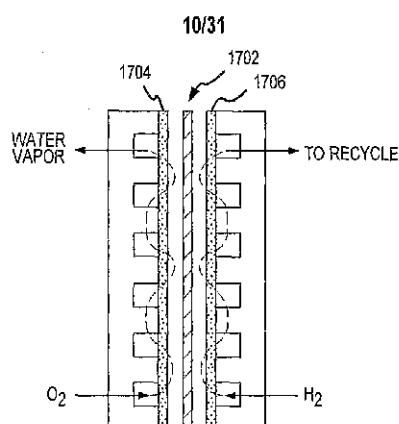


FIG.14

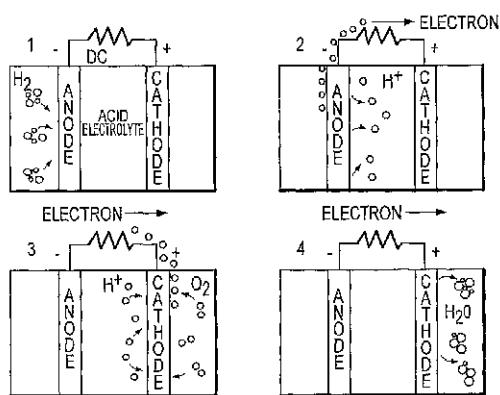


FIG.15

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

11/31

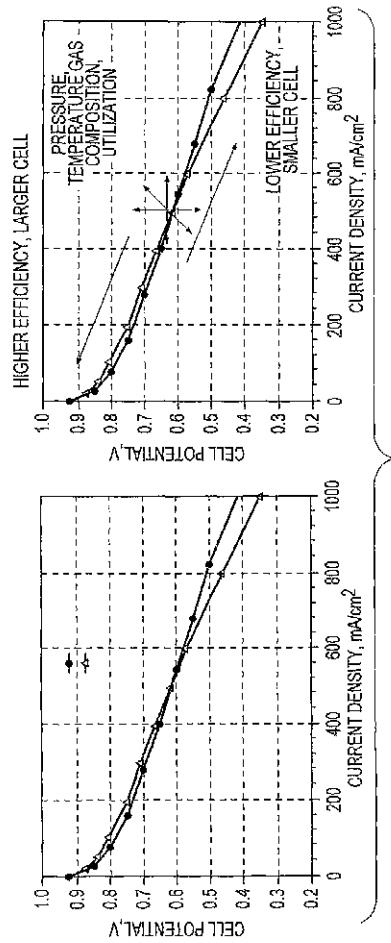
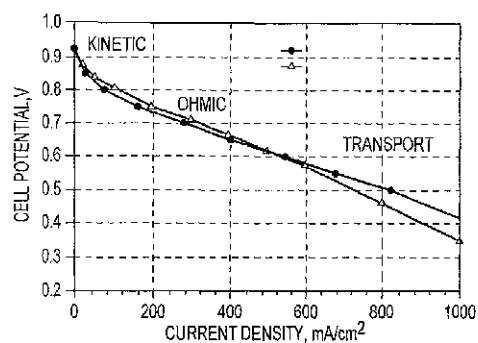


FIG. 16

WO 01/93999

PCT/US01/18565



12/31

FIG.17

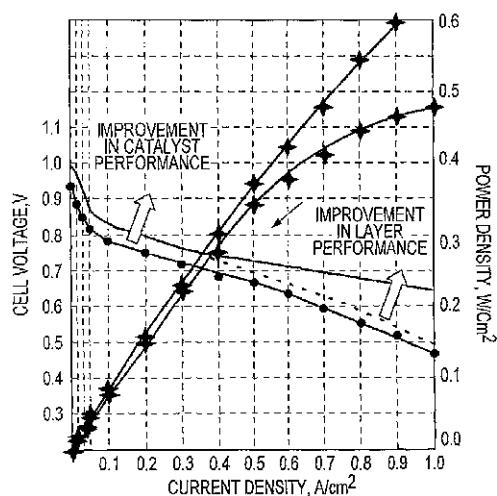


FIG.18

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

13/31

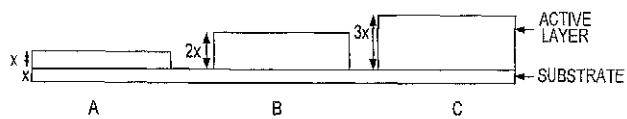


FIG.19

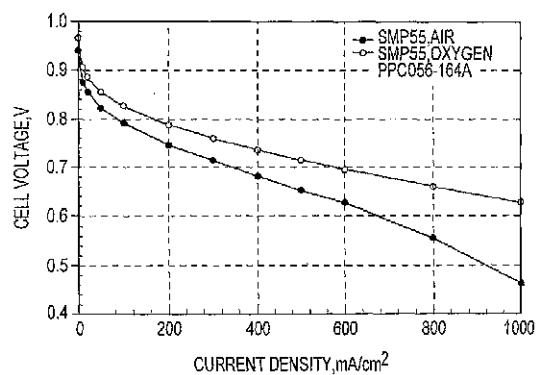


FIG.20

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

14/31

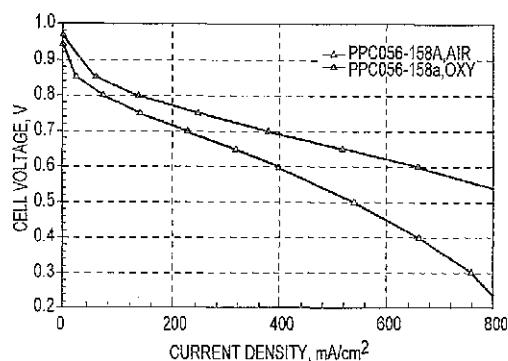


FIG.21

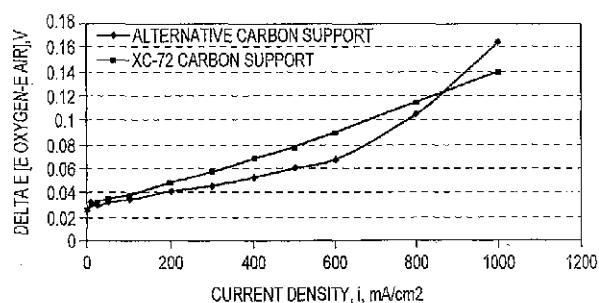


FIG.22

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

15/31

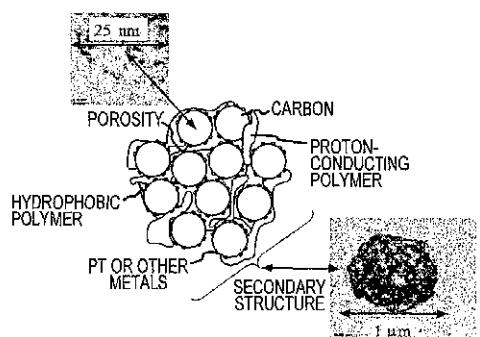


FIG.23

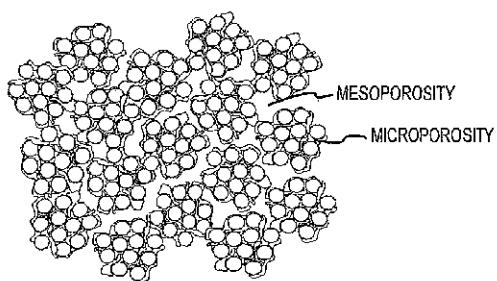


FIG.24

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

16/31

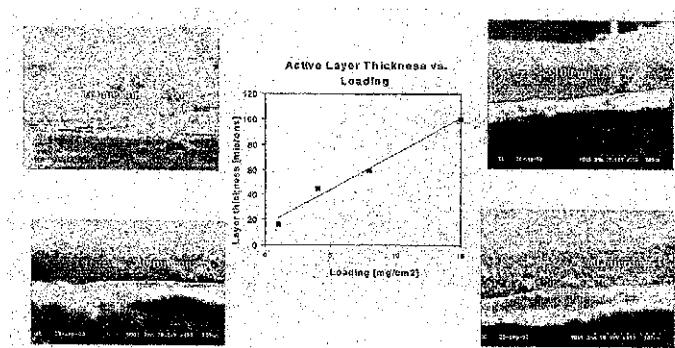


FIG.25

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

17/31

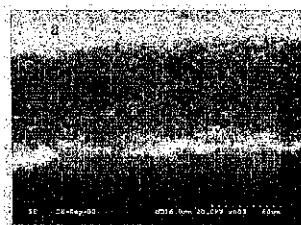


FIG.26(a)

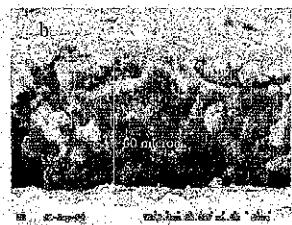


FIG.26(b)

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

18/31

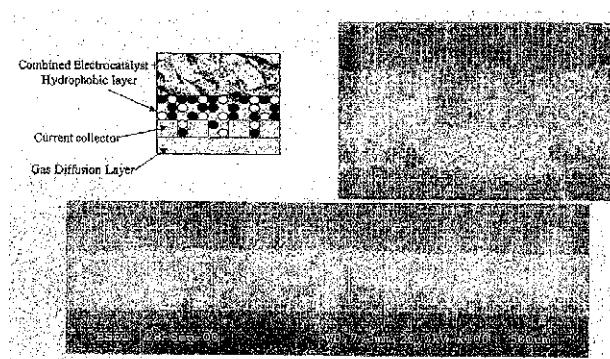


FIG.27

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

19/31

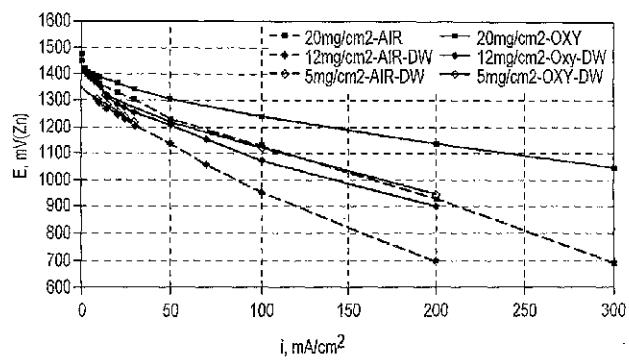


FIG.28

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

20/31

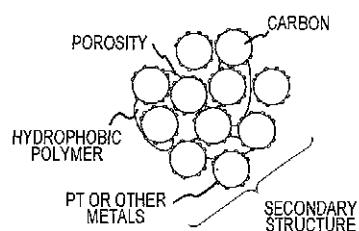


FIG.29

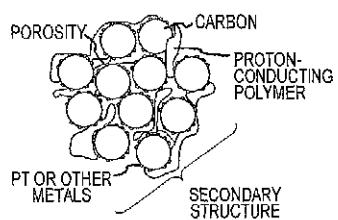


FIG.30

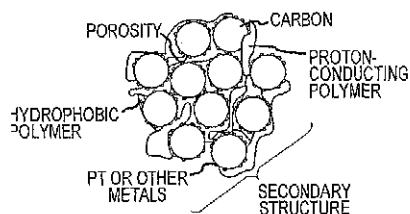


FIG.31

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

21/31

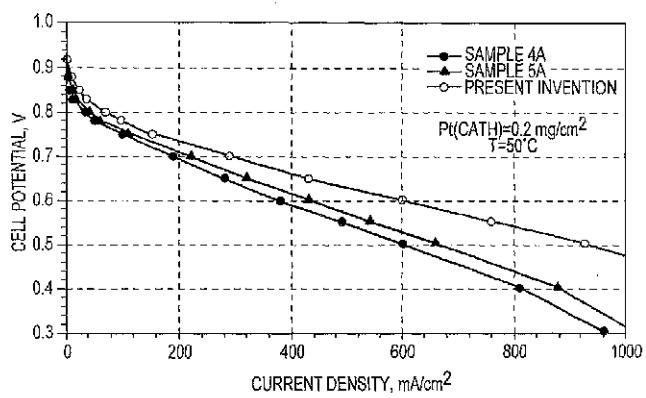


FIG.32

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

22/31

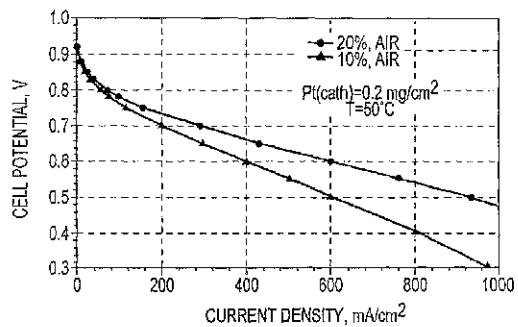


FIG.33

WO 01/93999

PCT/US01/18565

23/31

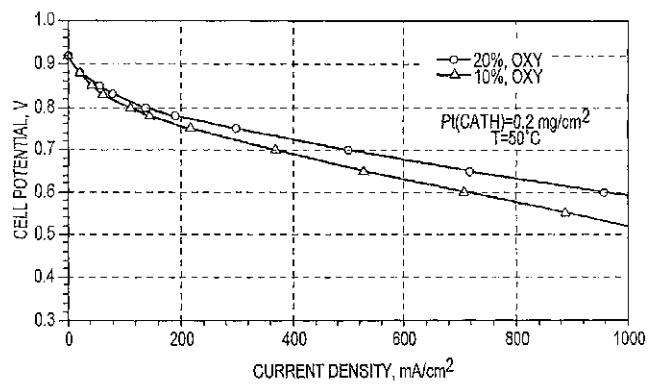


FIG.34

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

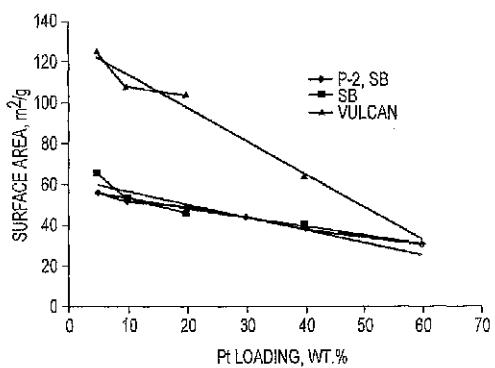


FIG.35

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

25/31

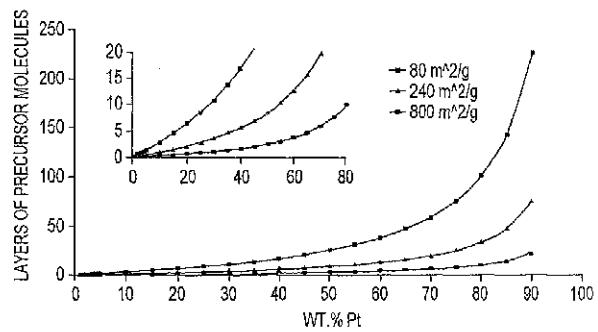


FIG.36

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

26/31

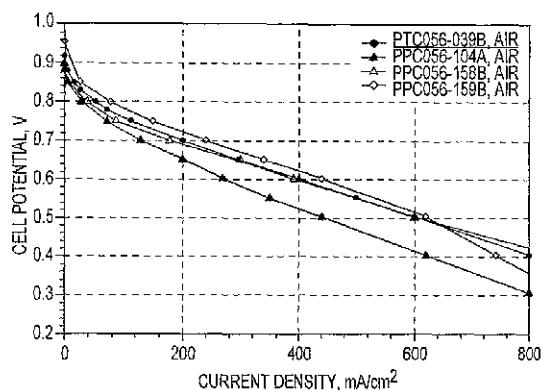


FIG.37

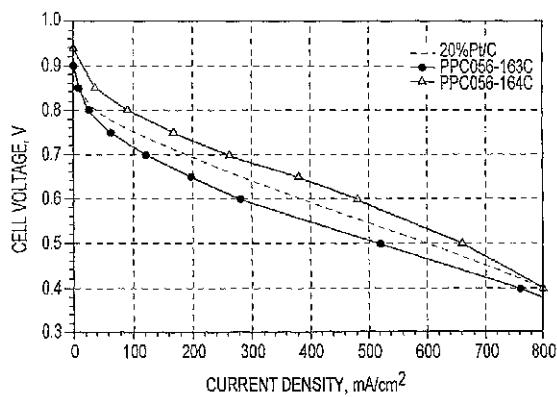


FIG.38

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

27/31

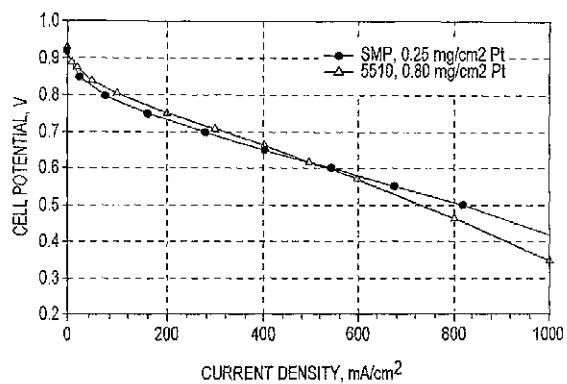


FIG.39

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

28/31

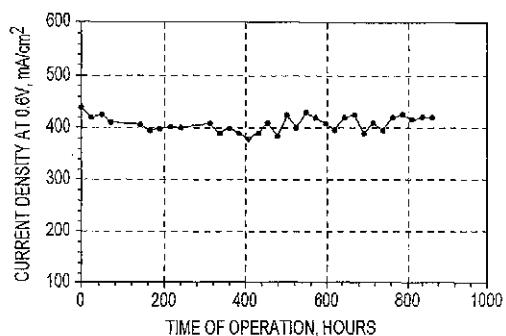


FIG.40

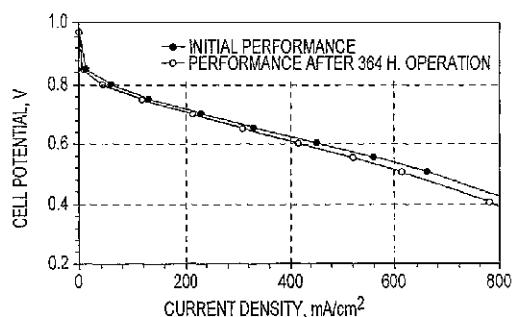


FIG.41

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

29/31

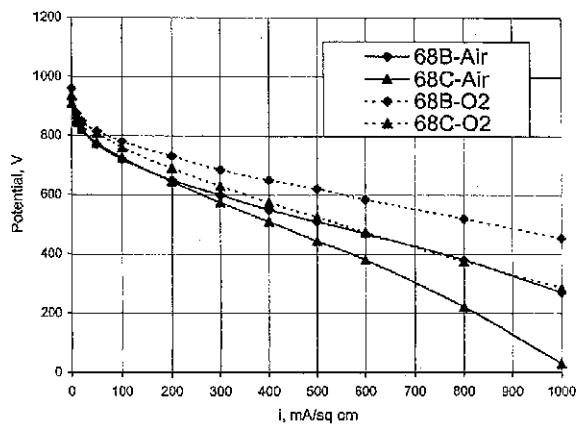


FIG.42

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

30/31

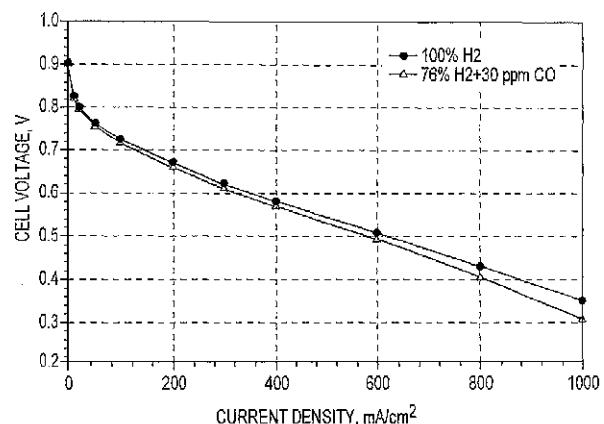


FIG.43

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/93999

PCT/US01/18565

31/31

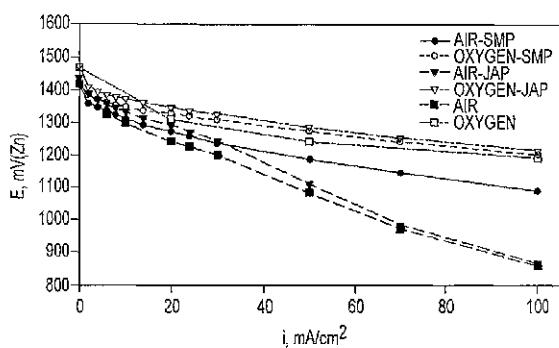


FIG.44

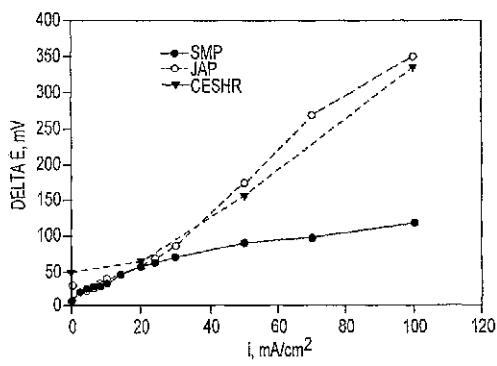


FIG.45

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
13 December 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 01/093999 A3

(51) International Patent Classification: H04L 12/18

Place NE, Albuquerque, NM 87122 (US); ATANASSOV, Plano, TX (US); \$309 Tierra Serrana Place NE, Albuquerque, NM 87123 (US); KUNZE, Klaus [DE] (US); 800 Owl Road Drive NE, Albuquerque, NM 87120 (US); NAPOLITANO, Paul [US] (US); 520 Wyoming Boulevard NE, Albuquerque, NM 87111 (US); DERICOTTE, David [US] (US); 5927 Quemado Drive NE, Albuquerque, NM 87109 (US); BHATIA, Rimple [IN] (US); 7204 Chickadee Lane NE, Albuquerque, NM 87109 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/18565

(22) International Filing Date: 8 June 2001 (08.06.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/589,710 8 June 2000 (08.06.2000) US  
09/815,380 22 March 2001 (22.03.2001) US

(71) Applicant (for all designated States except US): SUPERIOR MICROPOWDERS LLC [US] (US); 3740 Hawkins NE, Albuquerque, NM 87109 (US).

(72) Inventor; and

(73) Inventors/Applicants (for US only): KODAS, Toivo, T. [US] (US); 11105 San Rafael Drive NW, Albuquerque, NM 87122 (US); HAMPTON-SMITH, Mark, J. [GB] (US); 2901 Maximillian NW, Albuquerque, NM 87104 (US); ATANASSOVA, Paulina [BG] (US); \$309 Tierra Serrana

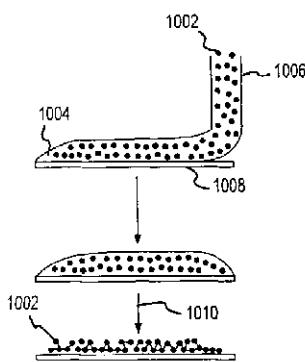
(74) Agent: DOCKERY, David, E. Marsh Eschmann &amp; Brueggel, LLP, 3151 South Vaughn Way, Suite 411, Aurora, CO 80014 (US).

(81) Designated States (national): AL, AG, AI, AM, AI, AZ, AZ, BA, BR, BG, BR, BY, BZ, CA, CLCN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, EL, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, ML, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RU, SD, SR, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian  
*[Continued on next page]*

(54) Title: ELECTROCATALYST POWDERS, METHODS FOR PRODUCING POWDERS AND DEVICES FABRICATED FROM SAME

WO 01/093999 A3



(57) Abstract: Electrocatalyst powders (1002) and methods for producing electrocatalyst powders (1002), such as carbon composite electrocatalyst powders (1002). The powders (1002) have a well-controlled microstructure and morphology. The method includes forming the particles from an aerosol of precursors by heating the aerosol to a relatively low temperature, such as not greater than about 400 °C.

*[Continued on next page]*

---

**WO 01/093999 A3**

patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European patent (AL, BE, CH, CY, DE, DK, ES, I, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR); OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NG, SN, TD, TG).

**Published:**  
— with international search report

(88) Date of publication of the international search report:  
23 January 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT*		International application No. PCT/US01/18568
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : H05L 12/98 US CL : 370/410; 420/920; 467/980 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 370/110; 420/920; 467/980		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4,113,921A (GOLDSTEIN ET AL.) 12 SEPTEMBER 1978, COL. 3, LINES 1-64.	1-134
A	US 3,961,987A (MUND ET AL.) 8 JUNE 1976, COI.. 2, LINES 20-66.	1-134
A	US 3,816,097A (DAIGA) 11 JUNE 1974, COL. 6, LINES 25-67.	1-134
A	US 4,140,817A (BROWN) 20 FEBRUARY 1979, COL. 6, LINES 35-60	1-134
A	US 3,803,708A (WADA ET AL.) 16 APRIL 1974, COL. 4, LINES 21-55.	1-134
A	US 4,172,733A (MORITSU ET AL.) 30 OCTOBER 1979, COL. 2, LINES 5-60.	1-134
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of end documents: "T" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which contains details on priority claimed or which is cited to establish the priority date of another citation or other credit claimed (as required) "C" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other source "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search:	Date of mailing of the international search report: <b>08 AUG 2002</b>	
07 AUGUST 2001		
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20591 Facsimile No. (703) 308-3930	Authorized officer JEFFERY HOFSSASS Telephone No. (703) 205-1074	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)\*

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
H 01M 4/90	H 01M 4/90	X
H 01M 4/92	H 01M 4/92	
H 01M 8/08	H 01M 8/08	
H 01M 8/10	H 01M 8/10	
	B 01J 23/74	3 2 1 M

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

- (72)発明者 コダス、トイボ ティ .  
アメリカ合衆国 8 7 1 2 2 ニューメキシコ州 アルバカーキ サン ラファエル ドライブ  
エヌイー 1 1 1 0 2
- (72)発明者 ハンプデン - スミス、マーク ジェイ .  
アメリカ合衆国 8 7 1 0 4 ニューメキシコ州 アルバカーキ マクシミリアン エヌダブリュ  
2 9 0 1
- (72)発明者 アタナソバ、パオリナ  
アメリカ合衆国 8 7 1 2 2 ニューメキシコ州 アルバカーキ ティエラ セルナ プレイス  
エヌイー 8 3 0 9
- (72)発明者 アンタナソフ、プラメン  
アメリカ合衆国 8 7 1 2 2 ニューメキシコ州 アルバカーキ ティエラ セルナ プレイス  
エヌイー 8 3 0 9
- (72)発明者 カンツエ、クラウス  
アメリカ合衆国 9 4 0 1 9 カリフォルニア州 ハーフ ムーン ベイ ポッター アベニュー  
4 5 3
- (72)発明者 ナポリターノ、ポール  
アメリカ合衆国 8 7 1 0 9 ニューメキシコ州 アルバカーキ ヨークタウン エヌイー 7 3  
0 4
- (72)発明者 デリコッテ、デイビッド  
アメリカ合衆国 8 7 1 1 3 ニューメキシコ州 アルバカーキ イーグル メサ ロード エヌ  
イー 7 0 2 3
- (72)発明者 パハティア、リンブル  
アメリカ合衆国 8 7 0 4 3 ニューメキシコ州 プレイシタス シエロ グランデ ドライブ  
0 1

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 AA12 BA08B BC62B BC67B BC68B BC70B BC72B BC75B  
CC32 FA02 FA03 FB14 FB23 FB63 FC05  
5H018 AA03 AA04 AA06 AA07 BB01 BB08 EE02 EE03 EE04 EE08  
EE12 EE18 EE19 HH01 HH02 HH04 HH08 HH10  
5H026 AA03 AA04 AA06 AA08 BB00 BB01 CC01 CC03 EE02 EE05  
EE12 EE19 HH01 HH02 HH04 HH08 HH10