

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7055971号
(P7055971)

(45)発行日 令和4年4月19日(2022.4.19)

(24)登録日 令和4年4月11日(2022.4.11)

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J	23/89	(2006.01)	B 0 1 J	23/89	M
B 0 1 J	37/02	(2006.01)	B 0 1 J	37/02	3 0 1 P
H 0 1 M	4/90	(2006.01)	H 0 1 M	4/90	M
H 0 1 M	4/86	(2006.01)	H 0 1 M	4/86	M
H 0 1 M	4/88	(2006.01)	H 0 1 M	4/86	B

請求項の数 13 (全32頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-522475(P2019-522475)
(86)(22)出願日	平成29年10月11日(2017.10.11)
(65)公表番号	特表2019-534147(P2019-534147 A)
(43)公表日	令和1年11月28日(2019.11.28)
(86)国際出願番号	PCT/US2017/056101
(87)国際公開番号	WO2018/080792
(87)国際公開日	平成30年5月3日(2018.5.3)
審査請求日	令和2年10月9日(2020.10.9)
(31)優先権主張番号	62/413,165
(32)優先日	平成28年10月26日(2016.10.26)
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(73)特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー エム センター
(74)代理人	100110803 弁理士 赤澤 太朗
(74)代理人	100135909 弁理士 野村 和歌子
(74)代理人	100133042 弁理士 佃 誠玄
(74)代理人	100171701 弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池用 P T - N I - I R 触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

P t N i I r を含むナノ多孔質酸素還元触媒材料であって、前記 P t N i I r 材料が、式 $P t_x N i_y I r_z$ [式中、x は 2 6 . 6 ~ 4 7 . 8 の範囲、y は 4 8 . 7 ~ 7 0 の範囲、z は 1 ~ 1 1 . 4 の範囲であり、 $x + y + z = 1 0 0$ である] を有し、前記ナノ多孔質酸素還元触媒材料は、露出したイリジウム表面層を有し、白金及びニッケルを含むナノ多孔質層のうちの少なくとも一つの上にイリジウムを含む層が存在する、ナノ多孔質酸素還元触媒材料。

【請求項 2】

1 n m ~ 1 0 n m の範囲の直径の細孔を有する、請求項 1 に記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料。

【請求項 3】

x が 2 6 . 6 ~ 4 7 . 6 の範囲、y が 4 8 . 7 ~ 6 9 . 3 の範囲、z が 1 ~ 1 1 . 4 の範囲である、請求項 1 に記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料。

【請求項 4】

前記イリジウムを含む層が、最大 5 0 n m の平面等価厚を有する、請求項 1 に記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料。

【請求項 5】

白金のイリジウムに対する重量比が、1 : 1 ~ 5 0 : 1 の範囲である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項の記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料によって少なくとも部分的に被覆された外表面を有するマイクロ構造化サポートウィスカーを含む、ナノ構造化要素を含む触媒。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の触媒を含む、燃料電池膜電極接合体。

【請求項 8】

白金及びニッケルを含む層が存在する、PtNiIr を含む酸素還元触媒材料を準備することと、

白金及びニッケルを含む少なくともいくつかの層を脱合金化して、少なくとも 1 つの層からニッケルを除去し、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料を提供することと、

を含む、ナノ多孔質酸素還元触媒材料の製造方法。

【請求項 9】

脱合金化前に前記ナノ多孔質酸素還元触媒材料をアニーリングすること、を更に含む、請求項 8 に記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料の製造方法。

【請求項 10】

白金及びニッケルを含むターゲットから白金及びニッケルを堆積させることと、イリジウムを含むターゲットからイリジウムを堆積させることと、を更に含む、請求項 8 又は 9 のいずれかに記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料の製造方法。

【請求項 11】

白金を含むターゲットから白金を堆積させることと、ニッケルを含むターゲットからニッケルを堆積させることと、イリジウムを含むターゲットからイリジウムを堆積させることと、を更に含む、請求項 8 又は 9 に記載の、ナノ多孔質酸素還元触媒材料の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料を製造する方法であって、

白金及びニッケルを含むターゲットから白金及びニッケルを堆積させて、白金及びニッケルを含む第 1 層を準備することと、

イリジウムを含むターゲットからイリジウムを含む層を堆積させることと、

順番に、少なくとも 1 回、前記 2 つの工程を繰り返すことと、

白金及びニッケルを含む少なくとも 1 つの層を脱合金化して、前記層からニッケルを除去することと、

を含む、ナノ多孔質酸素還元触媒材料の製造方法。

【請求項 13】

脱合金化前に前記層をアニーリングすること、を更に含む、請求項 12 に記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2016年10月26日に提出された米国特許仮出願第62/413165号の優先権を主張するものであり、その開示の全容が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

[背景技術]

燃料電池により、燃料の電気化学的酸化及び酸化剤の還元を介して電気が生成する。燃料電池は、概して、電解質の種類並びに燃料及び酸化反応物質の種類によって分類される。燃料電池の 1 種は、ポリマー電解質膜燃料電池 (PEMFC) であり、電解質はポリマーイオン伝導体であり、反応物質は、水素燃料及び酸化剤としての酸素である。酸素は、周囲空気から得られることが多い。

【0003】

10

20

30

40

50

PEMFCは、典型的には、水素酸化反応(HOR)及び酸素還元反応(ORR)の反応速度を改善し、PEMFC性能を改善するために電極触媒の使用を必要とする。PEMFC電極触媒は、比較的高価な貴金属である白金を含むことが多い。典型的には、コストを最小限に抑えるために、PEMFCデバイス中の白金含有量を最小化することが望ましい。しかしながら、十分な触媒活性及びPEMFCデバイス性能を得るためには、十分な白金含有量が必要である。したがって、単位触媒質量当たりの触媒活性(質量活性)を増加させることが望まれている。質量活性を増加させ、すなわち単位触媒表面積当たりの触媒活性(比活性)を増加させ、触媒質量当たりの触媒表面積(比表面積又は比面積)を増加させるための、2つの一般的なアプローチが存在する。HOR及びORRは触媒表面上で起こるため、比表面積及び/又は比活性を増加させることにより、所望の絶対的性能を達成するために必要とされる触媒の量を低減し、コストを低減することができる。

10

【0004】

比面積を最大化するために、PEMFC電極触媒は、多くの場合、サポート材料上でナノメートルスケールの薄膜又は粒子の形態である。ナノ粒子PEMFC電極触媒用の例示的サポート材料はカーボンブラックであり、薄膜電極触媒用の例示的サポート材料はウイスキーカーである。

【0005】

比活性を増加させるために、PEMFC Pt ORR電極触媒は、多くの場合、コバルト又はニッケルなどの特定の遷移金属も含む。理論に束縛されるものではないが、Pt格子への特定の遷移金属の組み込みは、触媒表面におけるPt原子の収縮を引き起こすと考えられ、これは、分子酸素結合及び解離エネルギー、並びに反応中間体及び/又は傍観種の結合エネルギーの改変によって、速度論的な意味での反応速度を増加させる。

20

【0006】

PEMFC電極触媒は、他の貴金属を組み込んでよい。例えば、HOR PEMFC Pt電極触媒は、既知のPt触媒毒である一酸化炭素に対する耐性を改善するためにルテニウムと合金化することができる。HOR及びORR PEMFC電極触媒はまた、酸素発生反応(OER)の改善された活性を促進するためにイリジウムを組み込んでよい。改善されたOER活性は、燃料の非存在下、及びPEMFCシステム起動及びシャットダウン中の不注意な動作下でのPEMFCの耐久性を向上させることができる。しかしながら、イリジウムをPEMFC ORR電極触媒に組み込むと、質量活性が低下し、触媒コストが高くなる場合がある。イリジウムは、ORRに対して白金よりも相対的に低い比活性を有し、場合により質量活性が低下する。イリジウムもまた、貴金属であることから、イリジウムを組み込むことでコストが増加し得る。したがって、PEMFC ORR電極触媒に組み込まれるイリジウムの量は、改善されたOER活性及び低下したORR活性が釣り合うようにすべきである。

30

【0007】

PEMFC電極触媒は、異なる構造的形態及び組成的形態を有してもよい。構造的形態及び組成的形態は、多くの場合、電極触媒の堆積方法及びアニーリング方法における変法などの、電極触媒製造中の特定の加工方法によって調整される。PEMFC電極触媒は、組成的に均質で、組成的に層状であることができ、又は電極触媒全体にわたって組成勾配を含んでもよい。電極触媒内の組成プロファイルの調整は、電極触媒の活性及び耐久性を改善し得る。PEMFC電極触媒粒子又はナノメートルスケールの膜は、実質的に平滑な表面を有してもよく、又は原子スケール若しくはナノメートルスケールの粗さを有してもよい。PEMFC電極触媒は、構造的に均質であってもよく、又はナノメートルスケールの細孔及び固体触媒リガメントから構成されるナノ多孔質であってもよい。

40

【0008】

構造的に均質な電極触媒と比較して、ナノ多孔質PEMFC電極触媒は、より高い比面積を有し、それによってコストを低減することができる。ナノ多孔質触媒は、多数の相互連結したナノスケール触媒リガメントから構成され、ナノ多孔質材料の表面積は、ナノスケールリガメントの直径及び体積数密度に依存する。ナノスケールリガメント直径が減少し

50

、体積数密度が増加するにつれて、表面積が増加すると予想される。

【0009】

ナノ多孔質PEMFC電極触媒を形成する1つの方法は、30原子%のPt及び70原子%のNiを有するPtNi合金などの遷移金属が豊富なPt合金前駆体の脱合金化による。脱合金化の際、遷移金属が溶解され、表面Ptが、表面遷移金属の露出及びナノ細孔を分離するナノスケールリガメントの形成を可能にするのに十分な移動度を有する条件に、前駆体はさらされる。ナノ細孔を形成するための脱合金化は、酸への暴露、又は電気化学的酸化及び還元サイクルの繰り返しへの暴露などの自由腐食アプローチを介して引き起こすことができる。電極触媒ナノ細孔形成は、PEMFC内で電気化学的動作中に自然に発生してもよく、又はPEMFC動作前にex-situ処理を介して発生させてもよい。

10

【0010】

PEMFCデバイスにおいて、電極触媒は、構造的及び組成的变化を引き起こす様々な分解機構により、時間の経過とともに性能を失う場合がある。このような性能損失により、このようなシステムの実用的な実用寿命は短くなる場合がある。電極触媒分解は、例えば、単位表面積当たりの電極触媒活性の損失及び電極触媒表面積の損失に起因して生じる場合がある。電極触媒比活性は、例えば、電極触媒合金化元素の溶解に起因して失われる場合がある。非多孔質ナノ粒子及びナノスケール薄膜は、例えば、Pt溶解、粒子焼結、及び表面粗さの損失に起因して、表面積を失う場合がある。ナノ多孔質電極触媒は、例えば、ナノスケールリガメント直径の増大及びナノスケールリガメント密度の低下に起因して、表面積を更に失う場合がある。

20

【0011】

上述の問題点のうちの1つ以上に対処するものを含む、更なる電極触媒及びこのような触媒を含有するシステムが望まれている。

【0012】

[発明の概要]

一態様では、本開示は、PtNiIrを含むナノ多孔質酸素還元触媒材料を提供する。いくつかの実施形態では、ナノ多孔質酸素還元触媒材料は、式 $Pt_xNi_yIr_z$ [式中、 x は26.6~47.8の範囲、 y は48.7~70の範囲、 z は1~11.4の範囲である(いくつかの実施形態では、 x は26.6~47.6の範囲、 y は48.7~69.3の範囲、 z は1~11.4の範囲であり、 x は26.6~30の範囲、 y は17~62の範囲、 z は1~11.4の範囲であり、又は更には、 x は47.6~47.8の範囲、 y は48.7~52.2の範囲、 z は0~3.7の範囲であり、又は更には、一例示の実施形態では、 x は28.1であり、 y は64.9であり、 z は7.0である)。]を有する。いくつかの実施形態では、触媒材料は、酸素還元触媒材料として機能する。いくつかの実施形態では、ナノ多孔質酸素還元触媒材料は、1nm~10nmの範囲(いくつかの実施形態では、2nm~8nm、又は更には3nm~7nmの範囲)の直径の細孔を有する。

30

【0013】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料はアニーリングされたものである。

40

【0014】

驚くべきことに、出願人らは、イリジウムをナノ多孔質PtNi触媒に添加することにより、電極触媒加速劣化後の質量活性、比面積、及び/又は性能の保持を実質的に改善することができることを見出した。イリジウムにより、耐久性は改善されることが観察され、これは、触媒のバルク内に又は触媒表面に組み込まれるかどうか、アニーリングの前又は後に触媒内に又は触媒表面に組み込まれるかどうか、及びナノ多孔質が脱合金化を介して形成される前又は後に触媒内に又は触媒表面に組み込まれるかどうかによらなかった。

【0015】

本明細書に記載されるナノ多孔質酸素還元触媒材料は、例えば、燃料電池膜電極接合体において有用である。例えば、燃料電池膜電極接合体に使用される触媒は、本明細書に記載

50

されるナノ多孔質酸素還元触媒材料によって少なくとも部分的に被覆された外表面を有するマイクロ構造化サポートウィスカーを含むナノ構造化要素を含んでもよい。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本明細書に記載される例示的触媒の側面図である。

【図1A】本明細書に記載される例示的触媒の側面図である。

【図2】例示的燃料電池の概略図である。

【図3A】実施例1～8及び比較例Aの触媒の、白金含有量に対して正規化された、電極触媒質量活性のプロットである。

【図3B】実施例1～8及び比較例Aの触媒の、白金族金属含有量の合計に対して正規化された、電極触媒活性のプロットである。

10

【図3C】実施例1～8及び比較例Aの触媒の、白金含有量に対して正規化された、電極触媒表面積のプロットである。

【図3D】実施例1～8及び比較例Aの触媒の、白金族金属含有量の合計に対して正規化された、電極触媒表面積のプロットである。

【図3E】実施例1～8及び比較例Aの触媒の、燃料電池性能のプロットである。

【図4A】実施例1～8及び比較例Aの、白金含有量に対して正規化された、耐久性試験後の電極触媒活性の変化のプロットである。

【図4B】実施例1～8及び比較例Aの、白金含有量に対して正規化された、耐久性試験後の電極触媒表面積の変化のプロットである。

20

【図4C】実施例1～8及び比較例Aの、耐久性試験後の燃料電池性能の変化のプロットである。

【図5A】比較例Bの225,000倍の透過型電子顕微鏡写真(TEM)である。

【図5B】比較例Bの一連のエネルギー分散型分光法(EDS)元素組成マップである。

【図6A】比較例Cの225,000倍の透過型電子顕微鏡写真である。

【図6B】比較例Cの一連のエネルギー分散型分光法元素組成マップである。

【図7A】実施例9の225,000倍の透過型電子顕微鏡写真である。

【図7B】実施例9の一連のエネルギー分散型分光法元素組成マップである。

【図8A】触媒されたウィスカーの厚さ全体を通じて、元素質量パーセントとして表される、比較例Bの線状組成プロファイルである。

30

【図8B】触媒されたウィスカーの厚さ全体を通じて、元素モル分率として表される、比較例Bの線状組成プロファイルである。

【図8C】触媒されたウィスカーの厚さ全体を通じて、元素質量パーセントとして表される、比較例Cの線状組成プロファイルである。

【図8D】触媒されたウィスカーの厚さ全体を通じて、元素モル分率として表される、比較例Cの線状組成プロファイルである。

【図8E】触媒されたウィスカーの厚さ全体を通じて、元素質量パーセントとして表される、実施例9の線状組成プロファイルである。

【図8F】触媒されたウィスカーの厚さ全体を通じて、元素モル分率として表される、実施例9の線状組成プロファイルである。

40

【図9】比較例B及びC並びに実施例9のX線回折スペクトルである。

【図10A】耐久性試験前後で測定した比較例Bの一連の燃料電池性能曲線である。

【図10B】耐久性試験前後で測定した比較例Cの一連の燃料電池性能曲線である。

【図10C】耐久性試験前後で測定した実施例9の一連の燃料電池性能曲線である。

【図11A】耐久性試験前後で測定した比較例Dの一連の燃料電池性能曲線である。

【図11B】耐久性試験前後で測定した実施例10の一連の燃料電池性能曲線である。

【図11C】耐久性試験前後で測定した実施例11の一連の燃料電池性能曲線である。

【0017】

[発明を実施するための形態]

図1を参照すると、基材108上の例示的な触媒100は、ナノ構造化要素102を有し

50

、マイクロ構造化ウイスキー 104 が、PtNiIr を含むナノ多孔質酸素還元触媒材料 106 によって少なくとも部分的に被覆された外表面 105 を有する。

【0018】

本明細書に記載されるナノ多孔質酸素還元触媒材料を製造するための1つの例示的な方法は、

白金及びニッケルを含む層が存在する、PtNiIr を含む酸素還元触媒材料を準備することと、

白金及びニッケルを含む少なくともいくつかの層を脱合金化して、少なくとも1つの層からニッケルを除去し、本明細書に記載されるナノ多孔質酸素還元触媒材料を提供することと、を含む。

10

【0019】

本明細書に記載されるナノ多孔質酸素還元触媒材料を製造するための別の例示的な方法は、白金及びニッケルを含むターゲットから白金及びニッケルを堆積させて、白金及びニッケルを含む第1層を準備することと、

イリジウムを含むターゲットからイリジウムを含む層を堆積させることと、

上記2つの工程を順番に、少なくとも1回繰り返す(いくつかの実施形態では、2、3、4、5、10、15、20、25、50、75、100、150、200、250回、又は更には少なくとも275回繰り返す)ことと、

白金及びニッケルを含む少なくとも1つの層を脱合金化して、層からニッケルを除去し、本明細書に記載されるナノ多孔質酸素還元触媒材料を提供することと、を含む。

20

【0020】

図1Aを参照すると、いくつかの実施形態では、脱合金化された層(複数可)は、ナノ構造化要素1102を有する基材1108上の例示的な触媒1100などの触媒の一部であり、マイクロ構造化ウイスキー1104が、細孔1110を有するPtNiIrを含む触媒材料1106によって少なくとも部分的に被覆された外表面1105を有する。

【0021】

好適なウイスキーは、当該技術分野において知られている手法により得ることができ、それには米国特許第4,812,352号(Debe)、同第5,039,561号(Debe)、同第5,338,430号(Parsonageら)、同第6,136,412号(Spiewakら)、及び同第7,419,741号(Vernstromら)に記載のものが挙げられ、それらの開示は参照により本明細書に組み込まれる。一般に、ナノ構造化ウイスキーは、例えば、有機材料又は無機材料の層を基材(例えば、マイクロ構造化触媒移動ポリマーシート)上に(例えば、昇華により)真空蒸着し、次いで、ペリレンレッドを堆積させる場合、熱アニーリングによりペリレンレッド顔料をナノ構造化ウイスキーに変換することにより得ることができる。典型的には、真空蒸着工程は、約10-3 Torr、又は0.1パスカル以下の全圧で実行される。例示的なマイクロ構造は、有機顔料C.I.ピグメントレッド149(すなわち、N,N'-ジ(3,5-キシリル)ペリレン-3,4:9,10-ビス(ジカルボキシイミド))の熱昇華及び真空アニーリングによって製造される。有機ナノ構造化層の製造方法は、例えば、Materials Science and Engineering, A158(1992), pp.1~6; J. Vac. Sci. Technol. A, 5, (4), July/August 1987, pp.1914~16; J. Vac. Sci. Technol. A, 6, (3), May/August 1988, pp.1907~11; Thin Solid Films, 186, 1990, pp.327~47; J. Mat. Sci., 25, 1990, pp.5257~68; Rapidly Quenched Metals, Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, Germany (Sep.3~7, 1984), S. Steeb et al., eds., Elsevier Science Publishers B.V., New York, (1985), pp.1117~24; Photo. Sci. and Eng., 24, (4), July/August 1980, pp

30

40

50

. 211 ~ 16 ; 並びに米国特許第 4,340,276 号 (Maffitt ら) 及び同第 4,568,598 号 (Bilkadi ら) で報告され、それらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる。カーボンナノチューブアレイを使用する触媒層の特性は、論文「High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays」Carbon, 42 (2004), pp. 191 ~ 197 で報告されている。草のような (grassy) 又は逆立った (bristled) ケイ素を使用する触媒層の特性は、例えば、米国特許公開第 2004/0048466 (A1) 号 (Gore ら) で報告されている。

【0022】

真空蒸着は、任意の好適な装置で行うことができる (例えば、米国特許第 5,338,430 号 (Parsonage ら)、同第 5,879,827 号 (Deber ら)、同第 5,879,828 号 (Deber ら)、同第 6,040,077 号 (Deber ら) 及び同第 6,319,293 号 (Deber ら) 並びに米国特許公開第 2002/0004453 (A1) 号 (Haugen ら) を参照のこと。それらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる)。1つの例示的な装置が、米国特許第 5,338,430 号 (Parsonage ら) の図 4A に概略的に図示され、付随するテキストで説明されている。それによると、基材をドラム上に取り付け、次いで、有機前駆体 (例えば、ペリレンレッド顔料) を堆積させるために昇華源又は蒸発源上で回転させた後、ウイスキーを形成するために有機前駆体をアニーリングしている。

【0023】

典型的には、堆積したペリレンレッド顔料の見掛け上の厚さは、約 50 nm ~ 500 nm の範囲である。典型的には、ウイスキーは、20 nm ~ 60 nm の範囲の平均断面寸法及び 0.3 マイクロメートル ~ 3 マイクロメートルの範囲の平均長さを有する。

【0024】

いくつかの実施形態では、ウイスキーはバックングに取り付けられる。例示的なバックングは、ポリイミド、ナイロン、金属箔、又は最大 300 ° までの熱アニーリング温度に耐えることができる他の材料を含む。いくつかの実施形態では、バックングは、25 マイクロメートル ~ 125 マイクロメートルの範囲の平均厚を有する。

【0025】

いくつかの実施形態では、バックングは、その表面のうちの少なくとも 1 つの上にマイクロ構造を有する。いくつかの実施形態では、マイクロ構造は、実質的に均一な形状を有する、ウイスキーの平均サイズの少なくとも 3 倍 (いくつかの実施形態では、少なくとも 4 倍、5 倍、10 倍、又はそれ以上) のサイズを有する特徴部から構成される。マイクロ構造の形状は、例えば、V 字形の溝部及び頂部 (例えば、米国特許第 6,136,412 号 (Spiewak ら) を参照のこと。その開示は、参照により本明細書に組み込まれる) 又は錐 (例えば、米国特許第 7,901,829 号 (Deber ら) を参照のこと。その開示は、参照により本明細書に組み込まれる) であり得る。いくつかの実施形態では、マイクロ構造特徴部のうちの一部分は、31 個の V 字溝頂部ごとに、そのいずれかの側の頂部よりも、25%、又は 50%、又は更には 100% 高いなどの、周期的な様式で、マイクロ構造頂部の平均又は大部分よりも上方に延びる。いくつかの実施形態では、マイクロ構造頂部の大部分の上に延びるこの特徴部の割合は、最大 10% (いくつかの実施形態では、最大 3%、2%、又は更には最大 1%) であり得る。時折他より高いマイクロ構造特徴部の使用は、ロール・ツー・ロールコーティング作業においてコーティングされた基材がローラの表面の上を移動するとき、均一により小さいマイクロ構造頂部の保護に役立つ。より小さいマイクロ構造の頂部ではなく、まばらに存在する、より高い特徴部が、ローラの表面に接触するため、その基材がコーティングプロセスによって移動する際に、ナノ構造化材料又はウイスキー材料がこすり取られるか、又は他の方法で阻害される可能性が、遥かに小さくなる。いくつかの実施形態では、これらのマイクロ構造特徴部は、膜電極接合体を製造する際に触媒が移動する膜の厚さの半分よりも、実質的に小さい。こ

10

20

30

40

50

れは、触媒移動プロセス中に、他より高いマイクロ構造特徴部が、膜の反対側で電極と重なり合い得る膜を貫通しないようにするためである。いくつかの実施形態では、最も高いマイクロ構造特徴部は、膜の厚さの $1/3$ 又は $1/4$ 未満である。最も薄いイオン交換膜（例えば、厚さ約 10 マイクロメートル～ 15 マイクロメートル）に関しては、約 3 マイクロメートル～ 4.5 マイクロメートル以下の高さのマイクロ構造化特徴部を備える基材を有することが、望ましい場合がある。V形状若しくは他のマイクロ構造化特徴部の側面の傾斜、又は隣接する特徴部間の夾角は、いくつかの実施形態では、積層移動プロセスの際の触媒移動を容易にするために、 90° 程度とし、基材パッキングの平面状幾何学表面に対して、そのマイクロ構造化層の 2 の平方根（ 1.414 ）の表面積によってもたらされる、その電極の表面積の増加を得ることが、望ましい場合がある。

10

【0026】

いくつかの実施形態では、脱合金化される触媒材料は、白金及びニッケルを含む層と、白金及びニッケルを含む層上のイリジウムを含む層と、を備える。

【0027】

いくつかの実施形態では、白金及びニッケルを含む脱合金化される触媒材料の層は、 0.4 nm～ 70 nmの範囲（いくつかの実施形態では、 0.4 nm～ 10 nm、 0.4 nm～ 5 nm、 1 nm～ 25 nm、又は更には 1 nm～ 10 nmの範囲）の平面等価厚を有し、イリジウムを含む層は、 0.01 nm～ 20 nmの範囲（いくつかの実施形態では、 0.01 nm～ 10 nm、 0.01 nm～ 5 nm、 0.02 nm～ 2.5 nm、又は更には 0.02 nm～ 1 nmの範囲）の平面等価厚（すなわち、実質的に平坦な平面基材上に堆積される場合の厚さ）を有する。いくつかの実施形態では、白金及びニッケルを含む脱合金化される触媒材料の層（複数可）は、総体として、最大 600 nm（いくつかの実施形態では、最大 575 nm、 550 nm、 500 nm、 400 nm、 300 nm、 200 nm、 100 nm、 75 nm、 50 nm、 25 nm、 10 nm、 5 nm、 2.5 nm、 1 nm、又は更には最大 2 つの単層（例えば、 0.4 nm）、いくつかの実施形態では、 0.4 nm～ 600 nm、 0.4 nm～ 500 nm、 1 nm～ 500 nm、 5 nm～ 500 nm、 10 nm～ 500 nm、 10 nm～ 400 nm、又は更には 40 nm～ 300 nmの範囲）の平面等価厚を有し、イリジウムを含む層は、最大 50 nm（いくつかの実施形態では、最大 45 nm、 40 nm、 35 nm、 30 nm、 25 nm、 20 nm、 15 nm、 10 nm、 5 nm、 4 nm、 3 nm、 2 nm、 1 nm、単層（例えば、 0.2 nm）、又は更には単層未満（例えば、 0.01 nm）、いくつかの実施形態では、 0.01 nm～ 50 nm、 1 nm～ 50 nm、 5 nm～ 40 nm、又は更には 5 nm～ 35 nmの範囲）の平面等価厚を有する。

20

30

【0028】

いくつかの実施形態では、脱合金化される触媒材料は、白金及びニッケルを含む層と、イリジウムを含む層との交互層（すなわち、白金及びニッケルを含む層、イリジウムを含む層、白金及びニッケルを含む層、そしてイリジウムを含む層など）を備える。いくつかの実施形態では、少なくとも 2 、 3 、 4 、 5 、 10 、 15 、 20 、 25 、 50 、 75 、 100 、 150 、 200 、 250 組、又は更には少なくとも 275 組の交互層。

【0029】

個々の堆積された触媒層の厚さは、例えば、層の面積触媒担持量及び触媒密度に依存し得る。例えば、平面基材上に堆積された 1 cm² 平面積当たり 10 マイクログラムの Pt 及び 21.45 g/cm³ の密度を有する Pt の単一層の厚さは 4.7 nmとして計算され、同じ面積担持量を有する Ni 層の厚さは 11.2 nmである。

40

【0030】

いくつかの実施形態では、脱合金化される触媒材料は、白金を含む層と、白金を含む層上のニッケルを含む層と、ニッケルを含む層上のイリジウムを含む層と、を備える。いくつかの実施形態では、脱合金化される触媒材料は、ニッケルを含む層と、ニッケルを含む層上に白金を含む層と、白金を含む層上にイリジウムを含む層と、を備える。いくつかの実施形態では、脱合金化される触媒材料は、白金、ニッケル、及びイリジウムの逐次的な個

50

々の繰り返し層を備える。いくつかの実施形態では、少なくとも2、3、4、5、10、15、20、25、50、75、100、150、200、250組、又は更には少なくとも275組の繰り返し層。

【0031】

いくつかの実施形態では、脱合金化される触媒材料は、露出したイリジウム表面層を有する。

【0032】

いくつかの実施形態では、白金及びニッケルを含む脱合金化される触媒材料の各層は、独立して、最大100nm（いくつかの実施形態では、最大50nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、単層（例えば、0.2nm）、又は更には最大でも単層未満（例えば0.01nm）、いくつかの実施形態では、0.01nm~100nm、0.01nm~50nm、0.1nm~15nm、0.1nm~10nm、又は更には1nm~5nmの範囲）の平面等価厚を有する。

【0033】

一般的に、脱合金化される触媒材料は、当技術分野において公知の技術で堆積させることができる。例示的な堆積技術としては、スパッタリング（反応性スパッタリングを含む）、原子層堆積、分子有機化学蒸着、分子線エピタキシ、熱物理蒸着、エレクトロスプレーイオン化による真空蒸着、及びパルスレーザー堆積からなる群から、独立して選択されるものが挙げられる。更なる一般的詳細は、例えば、米国特許第5,879,827号（Debera）、同第6,040,077号（Debera）、及び同第7,419,741号（Vernstrom）に見出すことができ、その開示は、参照により本明細書に組み込まれる。熱物理蒸着法は、好適な高温を（例えば、抵抗加熱、電子ビーム銃、又はレーザーを介して）使用して、ターゲット（原料材料）を融解するか、又は蒸気状態に昇華させ、そのターゲットを次に真空空間に通し、次いで、この蒸気化形態を基材表面上に凝縮させる。熱物理蒸着装置は、当技術分野で公知であり、例えば、金属蒸発器又は有機分子蒸発器として、それぞれ、「METAL EVAPORATOR」（ME-SERIES）又は「Organic Molecular Evaporator（DE-SERIES）」という商品名でCreaphys GmbH（Dresden, Germany）から入手可能なものが挙げられ、有機材料蒸発器の別の例は、「ORGANIC MATERIALS EVAPORATOR（ORMA-SERIES）」という商品名でMantis Deposition LTD（Oxfordshire, UK）から入手可能である。複数の交互層を備える脱合金化される触媒材料は、例えば、複数のターゲットからスパッタリングすることができる（例えば、Ptを第1ターゲットからスパッタリングし、Niを第2ターゲットからスパッタリングし、Irを第3ターゲットからスパッタリングするか、又は、2種以上の元素（例えば、Pt及びNi）を含むターゲット（複数可）から、スパッタリングすることもできる）。触媒コーティングが、単一のターゲットで行われる場合には、コーティング層を、ガス分配層、ガス分散層、触媒移動層、又は膜上に、単一の工程で適用し、それにより、その触媒コーティングの凝縮熱によって、下層の触媒を加熱するか、又は場合に応じて、Pt、Ni、若しくはIrの原子を担持し、並びに基材表面は、原子が良好に混合され、熱力学的に安定な合金ドメインを形成する、満足な表面移動度がもたらされるのに十分なものとするのが、望ましい場合がある。あるいは、例えば、この原子移動度を促進するために、基材もまた、熱くするか又は加熱することができる。いくつかの実施形態では、スパッタリングは、アルゴンを含む雰囲気中で少なくとも部分的に実施される。有機金属形態の触媒は、例えば、質量選別されたイオンのソフトランディング又は反応性ランディングによって堆積させることができる。質量選別されたイオンのソフトランディングは、有機配位子による触媒活性金属錯体を、その気相から、不活性表面上に移動させるために使用される。この方法を使用して、画定された活性部位を有する材料を調製することができるため、周囲条件下か、又は従来真空条件下のいずれかで、高度に制御された方法で、表面の分子設計を達成することができる。更なる詳細については、例えば、Johnson et al., Anal. Chem., 201

10

20

30

40

50

0, 82, pp. 5718~5727及びJohnson et al., Chemistry: A European Journal, 2010, 16 pp. 14433~14438 (これらの開示は参照により本明細書に組み込まれる)を参照されたい。

【0034】

いくつかの実施形態では、脱合金化前又は脱合金化後の触媒材料の白金のイリジウムに対する重量比は、1:1~50:1の範囲(いくつかの実施形態では、2:1~40:1の範囲)である。

【0035】

いくつかの実施形態では、脱合金化された触媒材料の製造方法は、白金及びニッケルを含むターゲット(例えば、Pt₃Ni₇ターゲット)から白金及びニッケルを堆積させることと、イリジウムを含むターゲットからイリジウムを堆積させることと、を含む。いくつかの実施形態において、白金及びニッケルを含む層は、0.4nm~580nmの範囲(いくつかの実施形態では、0.4nm~72nmの範囲)の平面等価厚を有し、イリジウムを含む層は、0.01nm~32nmの範囲(いくつかの実施形態では、0.01nm~16nm、又は更には0.01nm~2nmの範囲)の平面等価厚を有する。

【0036】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される触媒の製造方法は、白金を含むターゲットから白金を堆積させることと、ニッケルを含むターゲットからニッケルを堆積させることと、イリジウムを含むターゲットからイリジウムを堆積させることと、を含む。いくつかの実施形態では、白金を含む層と、ニッケルを含む隣接する層と、イリジウムを含む隣接する層とは、総体として、0.5nm~50nmの範囲(いくつかの実施形態では、0.5nm~30nmの範囲)の平面等価厚を有する。いくつかの実施形態では、白金を含む層は、0.2nm~30nmの範囲(いくつかの実施形態では、0.2nm~20nm、又は更には0.2nm~10nmの範囲)の平面等価厚を有し、ニッケルを含む層は、0.2nm~50nmの範囲(いくつかの実施形態では、0.2nm~25nm、又は更には0.2nm~10nmの範囲)の平面等価厚を有し、イリジウムを含む層は、0.01nm~20nmの範囲(いくつかの実施形態では、0.01nm~10nm、0.01nm~5nm、0.02nm~5nm、0.02nm~1nm、又は更には0.1nm~1nmの範囲)の平面等価厚を有する。いくつかの実施形態では、白金のイリジウムに対する重量比は、2.4:1~34.3:1の範囲(いくつかの実施形態では、6.5:1~34.3:1、又は更には9.7:1~34.3:1の範囲)である。

【0037】

ナノ多孔質は、典型的には、触媒材料を脱合金化してニッケルの一部分を除去することによって得られる。一般的に、脱合金化は、当該技術分野において公知の技術によって達成することができ、それには、「自由腐食」アプローチ(例えば、酸中の浸漬)を介して、又は電気化学的処理(例えば、酸性媒体中の電位サイクル)を介してのものが挙げられる。ナノ多孔質の形成は、典型的には、少なくとも2つの構成成分を含む合金中で、脱合金化媒体中で十分に異なる溶解速度を有し、より貴な構成成分が十分な表面移動度を有する場合に生じる。更なる詳細については、例えばErlebacher et al., Nature, 2001, 410, pp. 450~453、並びに米国特許第6,805,972(B2)号(Erlebacherら);同第8,673,773(B2)号(Op permannら);及び同第8,895,206(B2)号(Erlebacherら)(これらの開示は参照により本明細書に組み込まれる)を参照されたい。

【0038】

いくつかの実施形態では、脱合金化される触媒材料又は(脱合金化された)ナノ多孔質酸素還元触媒材料をアニーリングする。いくつかの実施形態では、触媒材料を、脱合金化前にアニーリングする。一般的に、アニーリングは、当該技術分野において公知の技術によって行うことができ、それには例えば、オープン又は炉を介して、レーザーを用いて、及び赤外線技術を用いて、触媒を加熱することが挙げられる。アニーリングは、例えば、不活性又は反応性ガス環境で行うことができる。理論に束縛されるものではないが、アニー

10

20

30

40

50

リングは、触媒の活性及び耐久性に影響を及ぼし得る原子スケールの構造変化を引き起こす場合があると考えられる。更に、ナノスケール粒子及び膜のアニーリングは、原子構成物質（複数可）中で移動を引き起こし、これにより、粒子又は薄膜グレインの成長を引き起こし得ると考えられる。多元素混合物、合金、又は層状化粒子及び膜の場合、アニーリングは、例えば、構成成分の元素特性及びアニーリング環境に応じて、粒子又は膜内の構成成分の表面への分離、ランダムな不規則合金の形成、及び規則的な金属間化合物の形成を引き起こし得ると考えられる。アニーリングに関する更なる詳細については、例えば、van der Vliet et al., Nature Materials, 2012, 11, pp. 1051~1058; Wang et al., Nature Materials, 2013, 12, pp. 81~87、及び米国特許第8,748,330 (B2)号 (Debera) (これらの開示は参照により本明細書に組み込まれる)を参照されたい。

10

【0039】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載されるナノ多孔質酸素還元触媒材料は、白金及びニッケルを含む少なくとも1つのナノ多孔質層の形態である。いくつかの実施形態では、白金及びニッケルを含むナノ多孔質層は、最大600nm (いくつかの実施形態では、最大575nm、550nm、500nm、400nm、300nm、200nm、100nm、75nm、50nm、25nm、10nm、5nm、2.5nm、1nm、又は更には最大2つの単層 (例えば、0.4nm)、いくつかの実施形態では、0.4nm~600nm、0.4nm~500nm、1nm~500nm、5nm~500nm、10nm~500nm、10nm~400nm、又は更には40nm~300nmの範囲)の平面等価厚 (すなわち、実質的に平坦な平面基材上に堆積される場合の厚さ)を有する。

20

【0040】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載されるナノ多孔質酸素還元触媒材料には、白金及びニッケルを含むナノ多孔質層のうちの少なくとも1つの上にイリジウムを含む層が存在する。いくつかの実施形態では、触媒材料は、露出したイリジウム表面層を有する。いくつかの実施形態では、イリジウムを含む層は、最大50nm (いくつかの実施形態では、最大45nm、40nm、35nm、30nm、25nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、単層 (例えば、0.2nm)、又は更には単層未満 (例えば、0.01nm)、いくつかの実施形態では0.01nm~50nm、1nm~50nm、5nm~40nm、又は更には5nm~35nmの範囲)の平面等価厚を有する。

30

【0041】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載されるナノ多孔質酸素還元触媒材料は、存在する少なくとも2つの結晶相を有し、結晶相のうちの1つは、他の結晶相よりもNiがより豊富である。いくつかの実施形態では、他の結晶相とNi中でより豊富な結晶相との間の少なくとも1つの格子定数の違いは、少なくとも3.5% (いくつかの実施形態では、3.3%~3.6%の範囲)である。

【0042】

本明細書に記載される触媒は、例えば、燃料電池膜電極接合体 (MEA) に有用である。「膜電極接合体」とは、膜、アノード及びカソード電極層、並びにガス拡散層を備える、燃料電池材料の層状挟持部を指す。典型的には、カソード触媒層は、本明細書に記載される触媒を含むが、いくつかの実施形態では、アノード触媒層は、独立して、本明細書に記載される触媒を含む。

40

【0043】

MEAは、順番に、第1主表面及び対向する第2主表面を有する、第1のガス分配層と、第1主表面及び対向する第2主表面を有する、アノード触媒が第1の触媒を含む、アノード触媒層と、電解質膜と、

50

第1主表面及び対向する第2主表面を有する、カソード触媒が第2の触媒を含む、カソード触媒層と、

第1主表面及び対向する第2主表面を有する、第2のガス分配層と、
を備える。

【0044】

電解質膜は、アノード触媒層とカソード触媒層との間で反応中間体イオンを伝導する。電解質膜は、好ましくは、化学的及び電気化学的酸化安定性を含む、電気化学的環境における高い耐久性を有する。電解質膜は、好ましくは、反応中間体イオンの輸送に対してイオンの移動難度は小さいが、他のイオン、電子、及び反応種に対しては比較的不透過性のバリアである。いくつかの実施形態では、電解質膜は、カチオンを伝導するプロトン交換膜 (PEM) である。PEM燃料電池では、電解質膜は、好ましくは、プロトン伝導する。PEMは、典型的には、構造主鎖及びペンダントカチオン交換基から構成される部分フッ素化ポリマー又はペルフルオロポリマーである。PEMは、例えば、E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) から商品名「NAFION」で、Solvay (Brussels, Belgium) から商品名「AQUIVION」で、3M Company (St. Paul, MN) から商品名「3M PFSA MEMBRANE」で、及びAGC (東京) から商品名「FLEMION」で入手可能である。

10

【0045】

ガス分配層は、一般に、電極にガスを均等に送給し、いくつかの実施形態では、電気を伝導する。ガス分配層によりまた、燃料電池の場合には、蒸気が又は液体の形態のいずれかでの、水の除去がなされる。ガス分配層は、典型的には多孔質であり、電極と流動場との間の反応物質及び生成物の輸送が可能になる。ガス分配層の原料としては、不織紙又は織布の形態の、多孔質層を形成するようにランダム配向された、炭素繊維が挙げられる。不織カーボン紙は、例えば、三菱ケミカル (東京) から商品名「GRAFIL U-105」で、東レ (東京) から商品名「TORAY」で、AvCarb Material Solutions (Lowell, MA) から商品名「AVCARB」で、SGL Group, the Carbon Company (Wiesbaden, Germany) から商品名「SIGRACET」で、Freudenberg FCCT SE & Co. KG, Fuel Cell Component Technologies (Weinheim, Germany) から商品名「Freudenberg」で、及びEngineered Fibers Technology (EFT) (Shelton, CT) から商品名「Spectracarb GDL」で入手可能である。炭素織物又は織物は、例えば、ELO Chem Inc. (Woburn, MA) から商品名「EC-CC1-060」及び「EC-AC-CLOTH」で、NuVant Systems Inc. (Crown Point, IN) から商品名「ELTLAT LT」及び「ELAT」で、BASF Fuel Cell GmbH (North America) から商品名「E-TEK ELAT LT」で、並びにZoltek Corp. (St. Louis, MO) から商品名「ZOLTEK CARBON CLCLE」で入手可能である。不織布紙又は織布を処理して、その疎水性を改変することができる (例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 懸濁液による処理と、その後の乾燥及びアニーリング)。ガス分散層は、サブマイクロメートルの電子伝導性粒子 (例えば、炭素)、及びバインダ (例えば、PTFE) の多孔質層を含むことが多い。理論に束縛されるものではないが、ガス分散層は、電極とガス分配層との間の反応物質及び生成物の水輸送を促進すると考えられる。

20

30

40

【0046】

アノード触媒又はカソード触媒のうち少なくとも1つは、本明細書に記載されるナノ多孔質酸素還元触媒材料を有するウィスカーを有する。「他の触媒層」は、当該技術分野において公知の従来の触媒であり得、当該技術分野において公知の技術 (例えば、米国特許第5,759,944号 (Buchananら)、同第5,068,161号 (Keckら)、及び同第4,447,506号 (Luczakら)) (これらの開示は、参照によ

50

り本明細書に組み込まれる)によって得られる。

【0047】

いくつかの実施形態では、カソード触媒層及び/又はアノード触媒層は、本明細書に記載されるナノ多孔質酸素還元触媒材料を有するウイスキーを含む。

【0048】

燃料電池は、水素燃料と空気からの酸素とを組み合わせ、電気、熱、及び水を発生する電気化学デバイスである。燃料電池では燃焼を利用せず、したがって、燃料電池は、有害な流出物を、あるとしても僅かしか発生しない。燃料電池は、水素燃料及び酸素を電気に直接変換し、かつ、例えば内燃力発電機よりはるかに高い効率で動作させることができる。

【0049】

図2を参照すると、例示的燃料電池200は、アノード203に隣接する第1のガス分配層201を備える。アノード203に隣接しているのは、電解質膜204である。カソード205は、電解質膜204に隣接して位置し、第2のガス分配層207はカソード205に隣接して位置する。動作時には、水素燃料が、燃料電池200のアノード部分内に導入され、第1のガス分配層201を経て、アノード203を通過する。アノード203で、水素燃料は、水素イオン(H^+)と電子(e^-)とに分離される。

【0050】

電解質膜204により、水素イオン、すなわちプロトンのみが、電解質膜204を経て、燃料電池200のカソード部分に到達することが可能になる。電子は、電解質膜204を通過できないが、代わりに、電流の形態で外部電気回路を流れる。この電流は、電気モータなどの電気負荷217に、電力供給するか、又は、充電式バッテリーなどのエネルギー貯蔵デバイスに向けることもできる。

【0051】

第2のガス分配層207を介して、燃料電池200のカソード側に、酸素が流れ込む。酸素がカソード205を通過する際に、酸素、プロトン、及び電子が結合することにより、水及び熱が生成する。

例示的実施形態

【0052】

1A. PtNiIrを含む、ナノ多孔質酸素還元触媒材料。

【0053】

2A. 1nm~10nmの範囲(いくつかの実施形態では、2nm~8nm、又は更には3nm~7nmの範囲)の直径の細孔を有する、例示的実施形態1Aに記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料。

【0054】

3A. PtNiIrが、式 $Pt_xNi_yIr_z$ [式中、 x は26.6~47.8の範囲、 y は48.7~70の範囲、 z は1~11.4の範囲である(いくつかの実施形態では、 x は26.6~47.6の範囲、 y は48.7~69.3の範囲、 z は1~11.4の範囲であり、 x は26.6~30の範囲、 y は17~62の範囲、 z は1~11.4の範囲であり、又は更には、 x は47.6~47.8の範囲、 y は48.7~52.2の範囲、 z は0~3.7の範囲であり、又は更には、一例示的実施形態では、 x は28.1であり、 y は64.9であり、 z は7.0である)。]を有する、例示的実施形態1A又は2Aに記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料。

【0055】

4A. 白金及びニッケルを含む少なくとも1つのナノ多孔質層の形態である、例示的実施形態1A~3Aのいずれかが1つに記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料。

【0056】

5A. 白金及びニッケルを含むナノ多孔質層が、最大600nm(いくつかの実施形態では、最大575nm、550nm、500nm、400nm、300nm、200nm、100nm、75nm、50nm、25nm、10nm、5nm、2.5nm、1nm、又は更には最大2つの単層(例えば、0.4nm)、いくつかの実施形態では、0.4nm

10

20

30

40

50

m ~ 600 nm、0.4 nm ~ 500 nm、1 nm ~ 500 nm、5 nm ~ 500 nm、10 nm ~ 500 nm、10 nm ~ 400 nm、又は更には40 nm ~ 300 nmの範囲)の平面等価厚を有する、例示的实施形態4 Aに記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料。

【0057】

6 A . 白金及びニッケルを含むナノ多孔質層のうちの少なくとも1つの上にイリジウムを含む層が存在する、例示的实施形態4 A又は5 Aに記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料。

【0058】

7 A . イリジウムを含む層が、最大50 nm (いくつかの実施形態では、最大45 nm、40 nm、35 nm、30 nm、25 nm、20 nm、15 nm、10 nm、5 nm、4 nm、3 nm、2 nm、1 nm、単層(例えば、0.2 nm)、又は更には単層未満(例えば、0.01 nm)、いくつかの実施形態では0.01 nm ~ 50 nm、1 nm ~ 50 nm、5 nm ~ 40 nm、又は更には5 nm ~ 35 nmの範囲)の平面等価厚を有する、例示的实施形態6 Aに記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料。

10

【0059】

8 A . 露出したイリジウム表面層を有する、例示的实施形態1 A ~ 7 Aのいずれか1つに記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料。

【0060】

9 A . 少なくとも2つの結晶相が存在し、結晶相のうちの1つは、他の結晶相よりもNiがより豊富である、例示的实施形態1 A ~ 8 Aのいずれか1つに記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料。いくつかの実施形態では、他の結晶相とNiがより豊富な結晶相との間で、少なくとも1つの格子定数の、少なくとも3.5% (いくつかの実施形態では、3.3% ~ 3.6%の範囲)の差異がある。

20

【0061】

10 A . 白金のイリジウムに対する重量比が、1 : 1 ~ 50 : 1の範囲(いくつかの実施形態では、2 : 1 ~ 40 : 1の範囲)である、例示的实施形態1 A ~ 9 Aのいずれか1つに記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料。

【0062】

11 A . 例示的实施形態1 A ~ 10 Aのいずれか1つの記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料によって少なくとも部分的に被覆された外表面を有するマイクロ構造化サポートウィスカーを含む、ナノ構造化要素を含む触媒。

30

【0063】

12 A . 例示的实施形態11 Aに記載の触媒を含む、燃料電池膜電極接合体。

【0064】

1 B . 白金及びニッケルを含む層が存在する、PtNiIrを含む酸素還元触媒材料を準備することと、

白金及びニッケルを含む少なくともいくつかの層を脱合金化して、少なくとも1つの層からニッケルを除去し、例示的实施形態1 A ~ 10 Aのいずれか1つに記載のナノ多孔質酸素還元触媒材料を提供することと、を含む方法。いくつかの実施形態では、ニッケルが除去された、1 nm ~ 10 nmの範囲(いくつかの実施形態では、2 nm ~ 8 nm、又は更には3 nm ~ 7 nmの範囲)の直径の細孔が存在する。

40

【0065】

2 B . 脱合金化前に触媒をアニーリングすること、を更に含む、例示的实施形態1 Bに記載の方法。

【0066】

3 B . 白金及びニッケルを含むターゲットから白金及びニッケルを堆積させることと、イリジウムを含むターゲットからイリジウムを堆積させることと、を更に含む、例示的实施形態1 B又は2 Bに記載の方法。

【0067】

4 B . ターゲットが、Pt₃Ni₇ターゲットである、例示的实施形態3 Bに記載の方法。

【0068】

50

5 B . 白金を含むターゲットから白金を堆積させることと、ニッケルを含むターゲットからニッケルを堆積させることと、イリジウムを含むターゲットからイリジウムを堆積させることと、を更に含む、例示的实施形態 1 B 又は 2 B のいずれかに記載の触媒の製造方法。

【 0 0 6 9 】

6 B . 脱合金化前に、白金及びニッケルを含む酸素還元触媒材料の層が、0 . 4 nm ~ 5 8 0 nm の範囲（いくつかの実施形態では、0 . 4 nm ~ 7 2 nm の範囲）の平面等価厚を有し、イリジウムを含む層が、0 . 0 1 nm ~ 3 2 nm の範囲（いくつかの実施形態では、0 . 0 1 nm ~ 1 6 nm、又は更には 0 . 0 1 nm ~ 2 nm の範囲）の平面等価厚を有する、例示的实施形態 1 B ~ 5 B のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 0 7 0 】

7 B . 白金のイリジウムに対する重量比が、2 . 4 : 1 ~ 3 4 . 3 : 1 の範囲（いくつかの実施形態では、6 . 5 : 1 ~ 3 4 . 3 : 1、又は更には 9 . 7 : 1 ~ 3 4 . 3 : 1 の範囲）である、例示的实施形態 1 B ~ 6 B のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 0 7 1 】

1 C . 白金及びニッケルを含むターゲットから白金及びニッケルを堆積させて、白金及びニッケルを含む第 1 層を準備することと、

イリジウムを含むターゲットからイリジウムを含む層を堆積させることと、

上記 2 つの工程を順番に、少なくとも 1 回繰り返す（いくつかの実施形態では、2、3、4、5、10、15、20、25、50、75、100、150、200、250 回、又は更には少なくとも 275 回繰り返す）ことと、

白金及びニッケルを含む少なくとも 1 つの層を脱合金化して、層からニッケルを除去することと、をを含む、

例示的实施形態 1 A ~ 1 0 A のいずれか 1 つに記載の触媒の製造方法。いくつかの実施形態では、ニッケルが除去された、1 nm ~ 1 0 nm の範囲（いくつかの実施形態では、2 nm ~ 8 nm、又は更には 3 nm ~ 7 nm の範囲）の直径の細孔が存在する。

【 0 0 7 2 】

2 C . ターゲットが、Pt₃Ni₇ターゲットである、例示的实施形態 1 C に記載の製造方法。

【 0 0 7 3 】

3 C . 脱合金化前に層をアニーリングすること、を更に含む、例示的实施形態 1 C 又は 2 C に記載の製造方法。

【 0 0 7 4 】

4 C . 白金及びニッケルを含む層が、0 . 4 nm ~ 7 0 nm の範囲（いくつかの実施形態では、0 . 4 nm ~ 1 0 nm、0 . 4 nm ~ 5 nm、1 nm ~ 2 5 nm、又は更には 1 nm ~ 1 0 nm の範囲）の平面等価厚を有し、イリジウムを含む層が、0 . 0 1 nm ~ 2 0 nm の範囲（いくつかの実施形態では、0 . 0 1 nm ~ 1 0 nm、0 . 0 1 nm ~ 5 nm、0 . 0 2 nm ~ 2 . 5 nm、又は更には 0 . 0 2 nm ~ 1 nm の範囲）の平面等価厚を有する、例示的实施形態 1 C ~ 3 C のいずれか 1 つに記載の製造方法。

【 0 0 7 5 】

本発明の利点及び実施形態を以降の実施例によって更に説明するが、これら実施例において述べられる特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。全ての部分及びパーセントは、特に指示のない限り、重量に基づく。

【 実施例 】

【 0 0 7 6 】

実施例 1 ~ 4

触媒サポートとして使用するナノ構造化ウイスキーを、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 5, 338, 430 号 (Parsonage ら)、同第 4, 812, 352 号 (Debe)、及び同第 5, 039, 561 号 (Debe) に記載されているプロセスに従い、米国特許第 6, 136, 412 号 (これもまた、参照により本明細書に組み込ま

10

20

30

40

50

れる)に記載されているマイクロ構造化触媒移動基材(すなわち、MCTS)を基材として使用して、作製した。ペリレンレッド顔料(すなわち、N,N'-ジ(3,5-キシリル)ペリレン-3,4:9,10-ビス(ジカルボキシイミド))(C.I.ピグメントレッド149、「PR149」としても知られており、Clariant(Charlotte, NC)から入手)を、200nmの見掛け上の厚さを有するMCTS上に真空昇華コーティングし、その後アニーリングした。堆積及びアニーリングの後、大きいアスペクト比、制御可能な約0.5~2マイクロメートルの長さ、約0.03~0.05マイクロメートルの幅、及び1平方マイクロメートルあたり約30のウィスカーの面積数密度を有して、高度に配向した結晶構造が形成され、下にある基材に対して実質的に垂直に配向していた。

10

【0077】

ナノ構造化ウィスカーの層上にDC-マグネトロンスパッタリングプロセスを用いて順次触媒膜をスパッタコーティングすることによって、ナノ構造化薄膜(NSTF)触媒層を調製した。4つのクライオポンプ(Austin Scientific, Oxford Instruments(Austin, TX)から入手)、ターボポンプを備え、約5mTorr(0.66Pa)の典型的なArスパッタガス圧、2インチ×10インチ(5cm×25.4cm)の矩形スパッタターゲット(Sophisticated Alloys, Inc.(Butler, PA)から入手)を使用した、真空スパッタ蒸着システム(Mill Lane Engineering Co.(Lowell, MA)から Model Custom Researchとして入手)を用いた。スパッタリングガスとしての超高純度Arを用いることによって、コーティングを堆積させた。Pt及びNiを、最初に、単一合金Pt₃Ni₇ターゲット(Sophisticated Alloys(Butler, PA)から入手した30原子%のPt及び70原子%のNi)から同時に堆積させた。50層のPt₃Ni₇を、各々約2.8nmの平面等価厚で堆積させ、約0.10mgPt/cm²のPt面積担持量を得た。単一合金ターゲットから堆積したPt₃Ni₇触媒は、「単一ターゲット」(ST)と呼ばれる。次いでその後に、Ir(Materion(Mayfield Heights, OH)から入手)を、基材上の4片のPt₃Ni₇コーティングNSTF触媒の表面上に堆積させ、電極触媒中で、1、2、5、及び10原子%となるように計算された各々異なるIr面積担持量(それぞれ実施例1、2、3、及び4)とした。実施例1、2、3、及び4のIr層の平面等価厚は、それぞれ1.5nm、2.9nm、7.1nm、及び12.7nmであった。

20

30

【0078】

X線蛍光分光法(XRF)を使用して、電極触媒の代表的な領域をバルク組成について分析した。ロジウム(Rh)X線源を装備した波長分散型X線蛍光分光計(リガク(東京)から商品名「PRIUS II」で入手)、真空雰囲気、及び20mm直径の測定領域を用いて、代表的な触媒試料をMCTS上で評価した。各試料を3回分析して、担持量に比例する、測定されたPt、Ni、及びIrシグナル強度の平均及び標準偏差を得た。それらの測定されたXRF強度を、既知の面積担持量を有するPt、Ni、及びIrを含有する標準NSTF電極触媒で得られたXRF強度と比較することによって、実施例1~4の電極触媒Pt、Ni、及びIrの面積担持量を決定した。XRFで決定したPt、Ni、及びIrの面積担持量から、触媒の組成及びPt対Irの重量比を計算した。白金族金属(PGM)の合計含有量を、Pt及びIrの面積担持量を加えることによって決定した。担持量及び組成情報を以下の表1に示す。

40

【表 1】

表 1

実施例	PtNi堆積	Irの組み込み	担持量, mg/cm ²				組成, 原子%			Pt:Ir重量比
			Pt	Ni	Ir	PGM	Pt	Ni	Ir	
比較例A	ST	なし	0.104	0.073	0.000	0.104	30.0	70.0	0.0	無限大
実施例1	ST	最上層	0.103	0.072	0.003	0.106	29.7	69.3	1.0	31.1
実施例2	ST	最上層	0.103	0.072	0.007	0.109	29.4	68.7	1.9	15.7
実施例3	ST	最上層	0.104	0.073	0.016	0.120	28.7	66.9	4.4	6.6
実施例4	ST	最上層	0.102	0.072	0.029	0.131	27.6	64.5	7.9	3.6
実施例5	ST	二層	0.102	0.072	0.003	0.105	29.7	69.3	1.0	31.7
実施例6	ST	二層	0.101	0.071	0.007	0.108	29.4	68.6	2.1	14.5
実施例7	ST	二層	0.107	0.075	0.011	0.118	29.1	67.9	3.0	9.8
実施例8	ST	二層	0.100	0.070	0.042	0.142	26.6	62.0	11.4	2.4

10

【0079】

次いで、MCTS上のPt_xNi_yIr_z触媒及びNSTF PtCoMnコーティングされたアノード触媒ウイサー(0.05mgPt/cm²、Pt69Co28Mn3)を、ラミネータ(商品名「HL-101」でChemInstruments, Inc. (West Chester Township, OH)から入手)を使用して、24マイクロメートル厚のプロトン交換膜(商品名「3M PFSA 825 EW」(未処理)で3M Company (St. Paul, MN)から入手可能)のいずれかの側に移動させて、触媒コーティング膜(CCM)を形成した。3層積層体を、270°F(132)、150psi(1.03MPa)ニップのホットニップロールを備えたラミネータに手差しし、0.5fpm(0.25cm/秒)相当で回転させた。積層直後に、MCTS層を再剥離し、触媒コーティングされたウイサーをPEMのいずれかの側に埋め込んだままにした。同一のガス拡散層(商品名「3M 2979 GAS DIFFUSION LAYERS」の商品名で3M Companyから入手可能)を用いて、ガス拡散層の10%圧縮を与えるように選択されたガスを備えた4蛇行流場(quad-serpentine flow fields)を有する50cm²の作用面積試験電池(商品名「50 CM² CELL HARDWARE」でFuel Cell Technologies Inc. (Albuquerque, NM)から入手)のアノード及びカソード上にCCMを取り付けた。本発明の触媒を燃料電池カソードとして評価した。

20

【0080】

組み立て後、試験電池を試験ステーション(Fuel Cell Technologies, Inc.から商品名「SINGLE FUEL CELL TEST STATION」で入手)に接続した。次いで、MEAを調整プロトコル下で約40時間動作させて、見かけの定常状態性能を達成した。プロトコルは、それぞれ、動作フェーズとシャットダウンフェーズとの、各約40分及び45分の期間の繰り返しサイクルからなっていた。動作フェーズにおいて、75の電池温度、70の露点、101/101kPaA H₂/空気で、それぞれ800及び1800sccmのH₂及び空気の一定流量でMEAを動作させた。40分間の動作フェーズの際、電池電圧は、0.85V~0.25Vの5分間の長い分極サイクルと、0.40Vで5分間の長い電位ホールドとの間で交互にした。45分間のシャットダウンフェーズの際、電池電位を開回路電圧に設定し、電池へのH₂及び空気流を停止し、電池温度を室温まで冷却する一方、液体水をそれぞれ0.26g/分及び0.40g/分でアノード及びカソード電池入口に注入した。理論に束縛されるものではないが、多数の電位サイクルを含む燃料電池の調整プロトコルは、電極触媒内でのナノ細孔の形成を引き起こし得ると考えられる。

30

40

【0081】

MEAを調整した後、電極触媒について、以下のように記載される、関連するH₂/空気試験条件下で、触媒活性、表面積、及び動作性能を含む、関連する寿命初期(BOL)特性を特性評価した。

【0082】

カソード酸素還元反応(ORR)絶対活性を、飽和150kPaA H₂/O₂、80

50

の電池温度で、1200秒間、900mV対100% H₂参照/対電極で測定した。1050秒の保持時間及び電氣的ショート後に測定された電流密度と、O₂の代わりにN₂が作用電極に供給されて測定された2mV/秒サイクリックボルタモグラムから算出された水素クロスオーバー電流密度とを加算することによって、ORR絶対活性(A/cm²又はmA/cm²)を得た。電極触媒質量活性は、補正されたORR絶対活性(A/cm²planar)をカソードPt又はPGM面積担持量(mg/cm²)で除算して質量活性(A/mgPt又はA/mgPGM)を得ることによって、単位貴金属含有量当たりの触媒活性の尺度として計算される。電極触媒質量活性を、以下の表2、並びに図3A及び図3Bに示す。

【表2】

表2

実施例	Irの組み込み	Ir含有量		比面積		質量活性		H ₂ /空気性能
		原子%	m ² /gPt	m ² /gPGM	A/mgPt	A/mgPGM	ボルト	
比較例A	なし	0	16.1	16.1	0.35	0.35	0.892	
実施例1	最上層	1.0	16.1	15.6	0.34	0.33	0.895	
実施例2	最上層	2.0	17.4	16.2	0.35	0.32	0.896	
実施例3	最上層	3.0	18.8	17.1	0.31	0.28	0.897	
実施例4	最上層	11.4	19.0	13.3	0.15	0.11	0.879	
実施例5	二層	1.0	15.5	15.1	0.28	0.27	0.898	
実施例6	二層	1.9	17.0	16.0	0.37	0.35	0.896	
実施例7	二層	4.4	19.2	16.6	0.34	0.30	0.896	
実施例8	二層	7.9	20.7	16.2	0.30	0.24	0.896	

【0083】

飽和した101キロパスカル絶対圧(kPa) H₂/N₂及び70の電池温度下で、サイクリックボルタンメトリー(100mV/秒、0.65V~0.85V、平均100スキャン)を介して、カソード触媒表面増強因子(SEF、m²Pt/m²planar又は同様にcm²Pt/cm²planar)を測定した。酸化波及び還元波について積分水素アンダーポテンシャル析出(HUPD)電荷(μC/cm²planar)の平均を取り、220μC/cm²Ptで除算することによってSEFを算出した。SEF(m²Pt/m²planar)をPt又は白金族金属(PGM)の合計面積担持量(gPt/m²planar又はgPGM/m²planar)で除算することにより、電極触媒の比表面積(m²Pt/gPt又はm²Pt/gPGM)を、触媒分散の尺度として計算した。電極触媒比面積を、上記の表2、並びに図3C及び図3Dに示す。

【0084】

80の電池温度、68の露点、150/150kPa H₂/空気で測定したH₂/空気分極曲線を介して、空気に対する2.0のH₂及び2.5の一定の化学量論比を用いて、電極触媒の動作性能を評価した。電流密度を最初に20mA/cm²に設定し、次いで電池電圧を0.40V超で維持しながら段階的に増加させた後、電流密度を20mA/cm²まで段階的に再低下させた。各々の電流密度で電池を2分間保持した。特定の電流密度20mA/cm²の電池電圧を「H₂/空気性能」として報告し、上記の表2、及び図3Eで報告する。

【0085】

実施例1、2、及び3の触媒を、加速負荷試験(AST)下で更に評価し、これにより電極触媒金属の安定性を評価した。この試験において、電池を、80の電池温度、200/200sccm H₂/N₂、101kPa、100%の入口相対湿度(RH)で動作させ、カソード電極電位は、50mV/秒の走査速度で水素対/参照電極に対して0.6V~1.0Vでサイクルさせた。理論に束縛されるものではないが、多数の電位サイクルを含むASTプロトコルは、電極触媒内でのナノ細孔の形成を引き起こし得ると考えられる。10,000又は15,000回のASTサイクル後、初期調整プロトコルを使用してMEAを約16時間再調整した後、カソード表面積、ORR活性、及びH₂/空気分極曲線を再び測定して、性能損失の速度及び程度を決定した。AST、再調整、及び特性

10

20

30

40

50

評価の、このプロセスを繰り返すことにより、電池を合計 30,000 回の A S T サイクルに暴露した。30,000 回の A S T サイクル後の比面積、質量活性、及び H₂ / 空気性能の変化を、以下の表 3 に列挙し、図 4 A、図 4 B 及び図 4 C に示す。

【表 3】

表 3

実施例	評価された試料の数	Irの組み込み	Ir含有量		Pt質量活性変化	H ₂ /空気性能変化
			原子%	% m ² /g _{Pt}		
比較例 A	1	なし	0.0	-39.5	-61.6	-0.037
実施例 1	2	最上層	1.0	-28.1	-40.3	-0.025
実施例 2	2	最上層	1.9	-25.4	-35.1	-0.018
実施例 3	1	最上層	4.4	-24.7	-40.3	-0.022
実施例 7	1	二層	3.0	-24.0	-37.5	-0.023

10

【0086】

実施例 5 ~ 8

Pt₃Ni₇の堆積中にIr金属が合金に組み込まれたことを除いては、実施例 1 ~ 4 について記載したように、実施例 5 ~ 8 を調製して評価し、実施例 7 のみは A S T プロトコルを用いて耐久性について評価した。

【0087】

4つの電極触媒を、Ir含有量を変化させて生成した。各々について、第1の「S T」Pt₃Ni₇層を、約1nmの平面等価厚で堆積させ、その上にIr層を堆積させた。Ir平面等価厚は、実施例 5、6、7、及び8に関して、それぞれ約0.01nm、0.02nm、0.04nm、及び0.14nmであった。約0.10mg_{Pt}/cm²のPt面積担持量が達成されるまで、この堆積プロセスを135回繰り返した。

20

【0088】

担持量及び組成情報を上記表 1 に示す。初期調整後の触媒質量活性、比面積、及びH₂/空気性能を、上記の表 2 で報告し、図 3 A、図 3 B、図 3 C、図 3 D、及び図 3 E に示す。30,000 回の A S T サイクル試験後の実施例 7 の比面積、質量活性、及びH₂/空気性能の変化を、上記表 3 に列挙し、図 4 A、図 4 B 及び図 4 C に示す。

【0089】

比較例 A

Irが触媒に組み込まれていないことを除いては、実施例 1 について記載したように、比較例 A を調製し、評価した。

30

【0090】

担持量及び組成情報を上記表 1 に示す。初期調整後の触媒比面積、質量活性、及びH₂/空気性能を、上記の表 2 で報告し、図 3 A、図 3 B、図 3 C、図 3 D、及び図 3 E に示す。30,000 回の A S T サイクル試験後の比面積、質量活性、及びH₂/空気性能の変化を、上記表 3 に列挙し、図 4 A 及び図 4 C に示す。

【0091】

比較例 B

電極触媒堆積中、Pt₃Ni₇担持量及び層の平面等価厚を異なるものにしたことを除いては、概ね比較例 A について記載したように、比較例 B を調製した。3層のPt₃Ni₇を、各々約57nmの平面等価厚で堆積させ、約0.13mg_{Pt}/cm²のPt面積担持量を得た。担持量及び組成情報を以下の表 4 に示す。

40

50

【表 4】

表 4

実施例	PtNi堆積	処理	担持量, mg/cm ²				組成 原子%			Pt:Ir重量比
			Pt	Ni	Ir	PGM	Pt	Ni	Ir	
比較例B	ST	なし	0.131	0.097	0.000	0.131	28.9	71.1	0.0	無限大
比較例C	ST	脱合金化	0.134	0.044	0	0.134	47.8	52.2	0.0	無限大
実施例9	ST	脱合金化、 Ir最上層	0.133	0.041	0.010	0.143	47.6	48.7	3.7	13.3

【0092】

比較例 B を比較例 A について記載したように分析したが、更なる組成及び構造分析も実施した。

【0093】

触媒の 2 つの代表となる断面を、X 線回折 (XRD) を用いてバルク結晶構造について分析した。MCTS 上の電極触媒を反射形状により分析し、垂直回折装置 (PANalytical (Almelo, The Netherlands))、銅 K 線、及び散乱線の PIXcel 検出器レジストリを使用することによって、データをサーベイスキャンの形態で収集した。回折計には、可変入射ビームスリット及び固定回折ビームスリットを取り付けた。30 ~ 55 度 (2θ) で、0.05 度刻み及び 5500 秒の滞留時間を設定して、サーベイスキャンを行った。40 kV 及び 40 mA という X 線発生装置の設定を用いた。比較例 B についての代表的な XRD スペクトルを図 9 に示す。以下の表 5 に、2 つの代表となる触媒断面から得た XRD スペクトルから検出された相 (複数可) (111) の粒径及び格子定数を示す。

【表 5】

表 5

実施例	FCC相の数	FCC相1(111)見かけの 結晶サイズ、Å	FCC相1(111) 格子定数、Å	FCC相2(111) 見かけの結晶 サイズ、Å	FCC相2(111) 格子定数、Å
比較例B	1	106	3.694	-	-
比較例B	1	108	3.692	-	-
比較例C	2	149	3.689	43	3.766
比較例C	2	145	3.692	44	3.787
比較例C	2	146	3.697	45	3.78
比較例C	2	152	3.691	44	3.769
実施例9	2	144	3.687	44	3.819
実施例9	2	146	3.689	45	3.814
実施例9	2	145	3.688	44	3.815
実施例9	2	148	3.688	41	3.815

【0094】

透過型電子顕微鏡 (TEM) (商品名「OSIRIS」で FEI (Hillsboro, OR) から入手)、及びエネルギー分散分光法 (EDS) (商品名「QUAD X-RAY DETECTOR」で Bruker (Billerica, MA) から入手) を使用して、関連するソフトウェア (商品名「Esprit 1.9」で Bruker から入手) を用いて、ナノメートルスケール構造及び組成について、触媒の代表となる断面を評価した。TEM 及び EDS 分析について、新たに砕いた竹の細木でウイスキーを MCTS から掻き取り、一部のウイスキーを分離し、それらを炭素薄膜でコーティングされた TEM グリッドに移動させた。試料を、200 kV の加速電圧にて TEM で撮像した。少なくとも 2 つの異なる試料グリッド領域が見られた。未加工の元素マップを定量化して、ビーム拡散、吸収、及び蛍光を把握し、定量的重量百分率ベースの元素マップを作成した。比較例 B の暗視野 TEM 画像を図 5 A に示す。C、Pt、Ni、及び Ir の一連の EDS 元素マップを、図 5 A に示されるものと同じ領域で取得し、元素の空間分布を示すものを図 5 B に示す。EDS により検出される触媒されたウイスキーの厚さ全体を通じて取得された比較

例 B の線状組成プロファイルを、図 8 A で元素重量百分率としてプロットする。図 8 A に示す Pt、Ni、及び Ir の重量百分率データから Pt、Ni、及び Ir のモル分率として計算された、触媒されたウイスキーの厚さ全体を通じての線状組成プロファイルを、図 8 B に示す。

【0095】

更なる組成及び構造分析の後、触媒を燃料電池に組み立て、実施例 1 に記載したように BOL 性能及び AST 耐久性について評価した。燃料電池試験において評価された触媒性能及び耐久性評価指標を、以下の表 6 に示す。AST の前（「BOT」）及び AST の後（「AST」）に取得した H₂/空気分極曲線を図 10 A に示す。

【表 6】

表 6

実施例	処理	Ir 含有量		比面積		ORR 質量活性		0.02A/cm ² における H ₂ /空気性能	
		原子%	m ² /g _{PGM}	%変化	A/mg _{PGM}	%変化	ボルト	変化	
比較例 B	なし	0	14.3	-39.6	0.297	-54.2	0.903	-0.037	
比較例 C	脱合金化	0	13.3	-39.7	0.287	-63.6	0.902	-0.042	
実施例 9	脱合金化、Ir 最上層	3.7	12.9	-32.4	0.215	-42.4	0.896	-0.022	

【0096】

比較例 C

堆積後に Pt₃Ni₇ 触媒を脱合金化させたことを除いては、概ね比較例 B について記載したように比較例 C を調製して分析した。MCTS 上の電極触媒を金メッキメッシュ電極と接触させて配置し、あつらえた実験室電気化学脱合金化電池に取り付けた。電池の対電極は、白金処理チタンからなっていた。電池の参照電極は、Hg/HgSO₄ 電極であった。硫酸水溶液（1 M、室温、水溶液）が電解質であった。触媒の電位を、50 mV/秒の走査速度で標準水素電極に対して 0 と 1.2 V ~ 1.4 V との間で数回サイクルさせた。脱合金化後に、XRF による組成分析を行った。

【0097】

担持量及び組成情報を上記表 4 に示す。燃料電池試験において評価された触媒性能及び耐久性評価指標を、上記の表 6 に示す。4 つの代表となる断面を XRD により分析した。比較例 C についての代表的な XRD スペクトルを図 9 に示す。表 5 に、XRD により分析された 4 つの代表となる触媒断面において検出された相（複数可）（111）の粒径及び格子定数を示す。比較例 C の暗視野 TEM 画像を図 6 A に示す。矢印は、ナノメートルスケールの細孔が明らかである領域を示す。C、Pt、Ni、及び Ir の一連の EDS 元素マップを、図 6 A と同じ領域で取得し、元素の空間分布を示すものを図 6 B に示す。EDS により検出される触媒されたウイスキーの厚さ全体を通じての線状組成プロファイルを、元素重量百分率としてプロットし、図 8 C に示す。図 8 C に示す Pt、Ni、及び Ir の重量百分率データから、Pt、Ni、及び Ir のモル分率として計算された、触媒されたウイスキーの厚さ全体を通じての線状組成プロファイルを、図 8 D に示す。AST の前（「BOT」）及び AST の後（「AST」）に取得した H₂/空気分極曲線を図 10 B に示す。

【0098】

実施例 9

脱合金化後に表面上に Ir を堆積させたことを除いては、概ね比較例 C について記載したように実施例 9 を調製して分析した。脱合金化した電極触媒をスパッタ堆積システムに再担持し、0.01 mg Ir/cm² の面積担持量で表面上に Ir の単一層を堆積させた。

【0099】

担持量及び組成情報を上記表 4 に示す。燃料電池試験において評価された触媒性能及び耐久性評価指標を、上記の表 6 に示す。4 つの代表となる断面を XRD により分析した。実施例 9 についての代表的な XRD スペクトルを図 9 に示す。上記表 5 に、XRD により分

10

20

30

40

50

析された4つの代表となる触媒断面において検出された相(複数可)(111)の粒径及び格子定数を示す。実施例9の暗視野TEM画像を図7Aに示す。矢印は、ナノメートルスケールの細孔が明らかである領域を示す。C、Pt、Ni、及びIrの一連のEDS元素マップを、図7Aと同じ領域で取得し、元素の空間分布を示すものを図7Bに示す。EDSにより検出される触媒されたウイスキーの厚さ全体を通じての線状組成プロファイルを、元素重量百分率としてプロットし、図8Eに示す。図8Eに示すPt、Ni、及びIrの重量百分率データから、Pt、Ni、及びIrのモル分率として計算された触媒されたウイスキーの厚さ全体を通じての線状組成プロファイルを、図8Fに示す。ASTの前(「BOT」)及びASTの後(「AST」)に取得したH₂/空気分極曲線を図10Cに示す。

10

【0100】

比較例D

単一の合金ターゲットの代わりに独立した単一元素のPtターゲット及びNiターゲットを使用し、続いて触媒をアニーリングしたことを除いては、概ね比較例Aについて記載したように比較例Dを調製した。最初に、純粋なPtターゲット(Materion(Mayfield Heights, OH)から入手)から、MCTS上のウイスキー上に約2.3nmの平面等価厚を有する単一のPt層を堆積させた。次に、純粋なNiターゲット(Materionから入手)から、約3.9nmの平面等価厚を有する単一のNi層を堆積させた。Pt堆積プロセス及びNi堆積プロセスを数回繰り返し、約0.12mg Pt/cm²の面積担持量を得た。標的化された個々のPt層及びNi層の厚さを計算し、組み合わせられた層について、30原子%のPt及び70原子%のNiの全体的な組成を得た。個々の単一元素のPtターゲット及びNiターゲットから堆積されたPt_xNi_y触媒は、「マルチターゲット」(MT)と呼ばれる。

20

【0101】

堆積後、電極触媒を熱アニーリングした。MCTS上の電極触媒を石英管炉(商品名「LINDBERG BLUE M」でThermo Electron Corporation(Waltham, MA)から入手)に入れ、H₂を流しながら430℃まで加熱した。約20分の昇温後、触媒を温度で約3時間アニーリングした後、約3時間にわたって室温まで放冷した。室温まで冷却した後、管炉を窒素で約15分間パーズして、残存するH₂を全て除去し、その後、基材上の触媒を炉から取り出した。次いで、アニーリングされた触媒を、実施例1に記載したようにCCMに加工した。

30

【0102】

比較例Dを、実施例1に記載したように分析した。担持量及び組成情報は以下の表7にある。触媒性能及び耐久性評価指標を、以下の表8に示す。ASTの前(「BOT」)及びASTの後(「AST後」)に取得したH₂/空気分極曲線を図11Aに示す。

【表7】

表7

実施例	PtNi 堆積	Irの 組み込み	担持量, mg/cm ²				組成, 原子%			Pt:Ir 重量比
			Pt	Ni	Ir	PGM	Pt	Ni	Ir	
比較例D	MT	なし	0.122	0.086	0.000	0.122	30.0	70.0	0.0	無限大
実施例10	MT	二層	0.0850	0.059	0.021	0.1059	28.1	64.9	7.0	4.0
実施例11	MT	二層	0.0850	該当なし	0.021	0.1059	該当なし	該当なし	該当なし	4.0

40

50

【表 8】

表 8

実施例	Irの組み込み	Ir含有量 (mg/cm ²)	比面積		ORR質量活性		H ₂ /空気性能	
			m ² /g _{PGM}	%変化	A/mg _{PGM}	%変化	ボルト	変化
比較例D	なし	0	17.5	-46.5	0.327	-62.3	0.905	-0.050
実施例10	二層	0.021	12.9	+71.4	0.110	+49.6	0.838	+0.042
実施例11	二層	0.021	17.7	-1.4	0.183	-6.4	0.884	-0.004

【0103】

実施例10

Ir金属も組み込まれPt及びNiの担持量を減少させたことを除いては、概ね比較例Dについて記載したように実施例10を調製した。最初に、純粋なPtターゲット(Materion(Mayfield Heights, OH)から入手)から、約1.6nmの平面等価厚を有する単一のPt層を堆積させた。次に、純粋なNiターゲット(Materionから入手)から、約2.6nmの平面等価厚を有する単一のNi層を堆積させた。次に、純粋なIrターゲット(Materionから入手)から、約0.4nmの平面等価厚を有する単一のIr層を堆積させた。Pt、Ni、及びIr堆積プロセスを数回繰り返し、約0.085mgPt/cm²の面積担持量を得た。次いで、比較例Dについて記載したように触媒をアニーリングし、CCMに加工した。

10

【0104】

比較例Dと同様に、実施例10を分析した。担持量及び組成情報は、上記の表7中にある。触媒性能及び耐久性評価指標を、上記の表8に示す。ASTの前(「BOT」)及びASTの後(「AST後」)に取得したH₂/空気分極曲線を図11Bに示す。

20

【0105】

実施例11

比較例Cについて記載した方法を使用してアニーリング後に触媒を脱合金化したことを除いては、概ね実施例10について記載したように実施例11を調製した。

【0106】

脱合金化後にXRF組成分析が行われなかったことを除いては、実施例10について記載したように実施例11を分析した。上記表7に、実施例10から算出された実施例11についてのPt及びNiの担持量及びPt:Irの重量比を列挙する。理論に束縛されるものではないが、脱合金化はPtNiIr触媒から主にNiを除去するため、Pt及びNiの担持量及びPt:Irの重量比は、投入材料(実施例10)から変化しない。触媒性能及び耐久性評価指標を、上記の表8に示す。ASTの前(「BOT」)及びASTの後(「AST後」)に取得したH₂/空気分極曲線を図11Cに示す。

30

【0107】

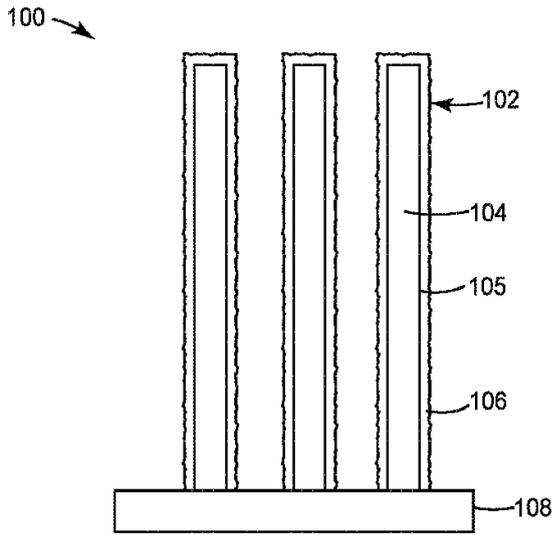
本発明の範囲及び趣旨から外れることなく、本開示の予測可能な修正及び変更が当業者にとって自明であろう。本発明は、例示目的のために本出願に記載されている実施形態に限定されるものではない。

40

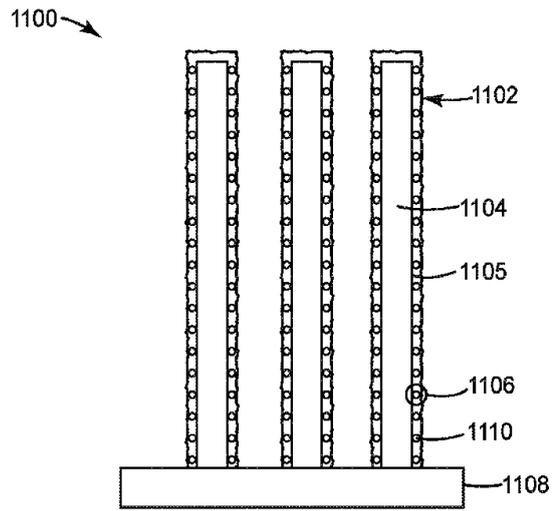
50

【図面】

【図 1】



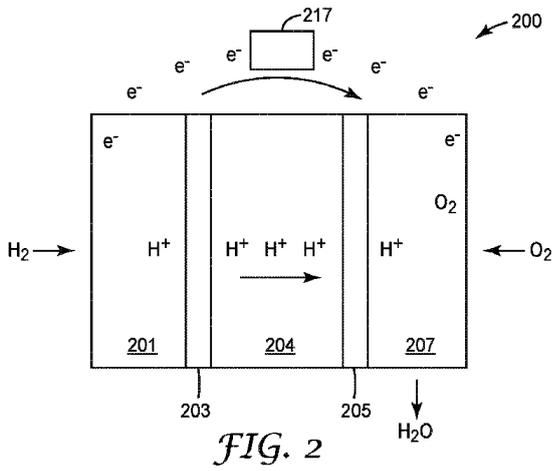
【図 1 A】



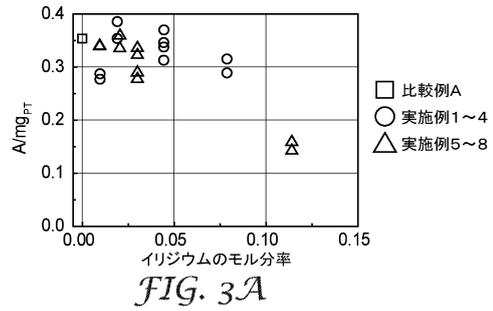
10

20

【図 2】



【図 3 A】



30

40

50

【 図 3 B 】

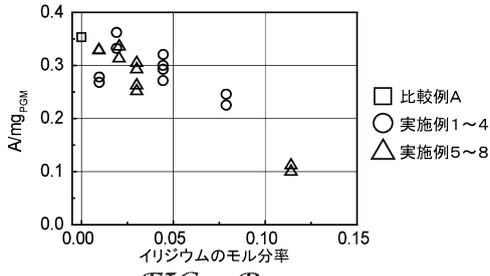


FIG. 3B

【 図 3 C 】

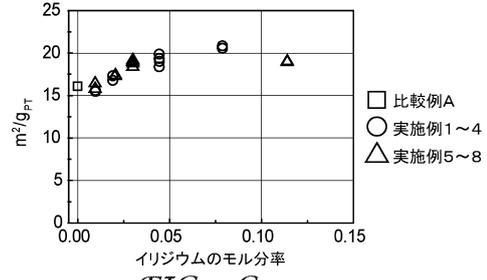


FIG. 3C

10

20

【 図 3 D 】

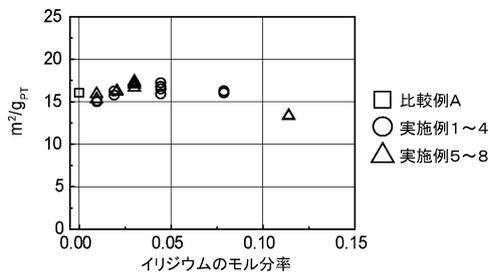


FIG. 3D

【 図 3 E 】

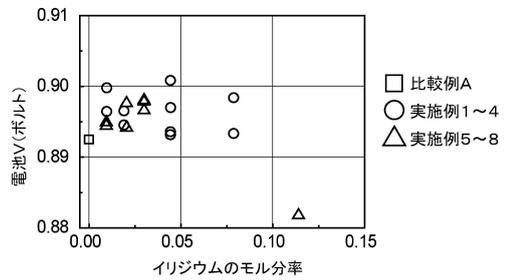


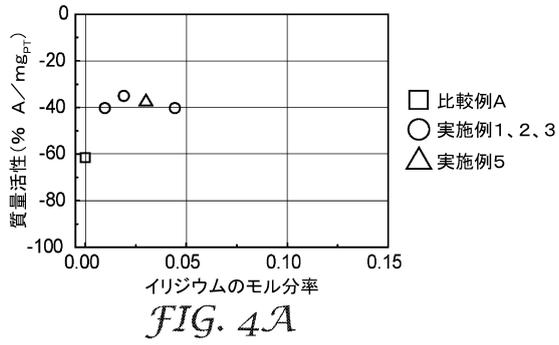
FIG. 3E

30

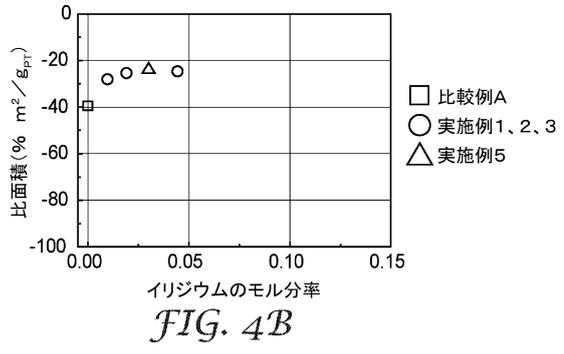
40

50

【図 4 A】



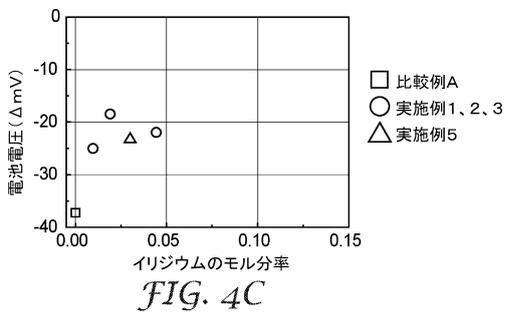
【図 4 B】



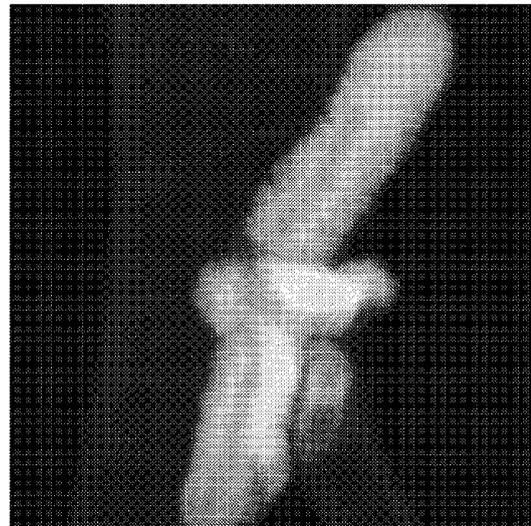
10

20

【図 4 C】



【図 5 A】



30

40

FIG. 5A

50

【 図 5 B 】

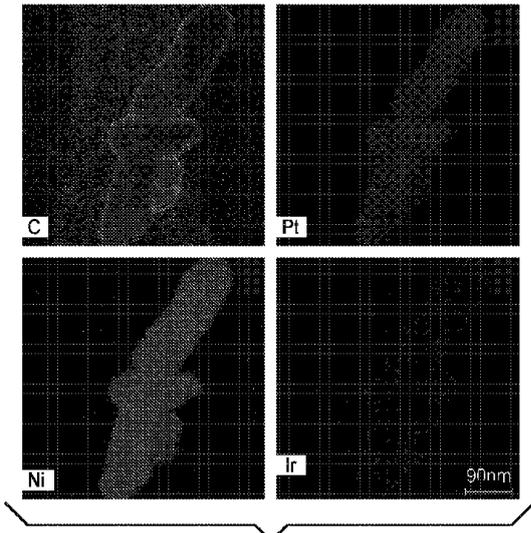


FIG. 5B

【 図 6 A 】

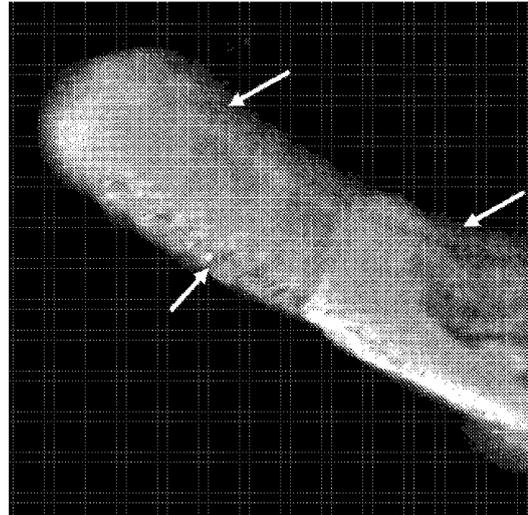


FIG. 6A

【 図 6 B 】

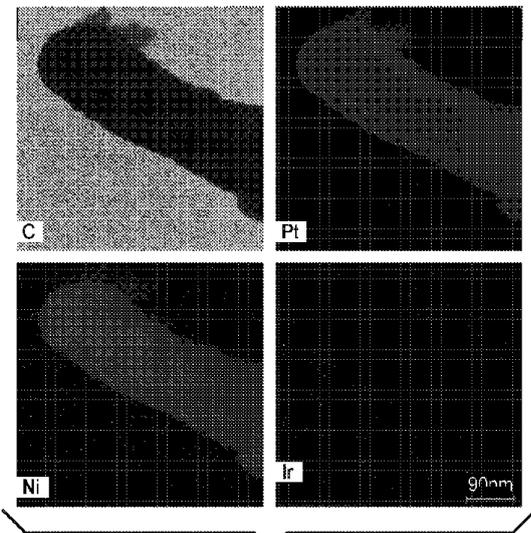


FIG. 6B

【 図 7 A 】

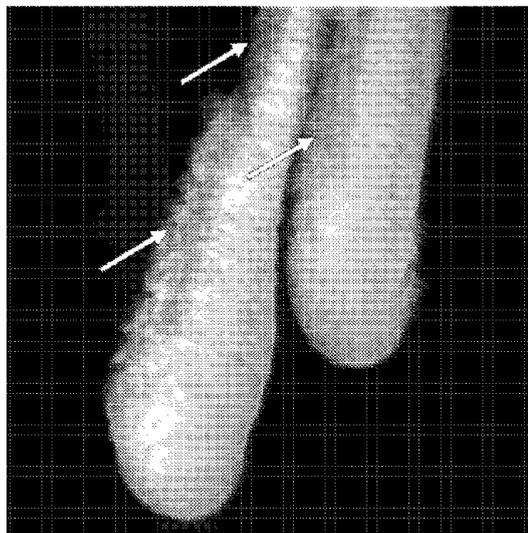


FIG. 7A

10

20

30

40

50

【 図 7 B 】

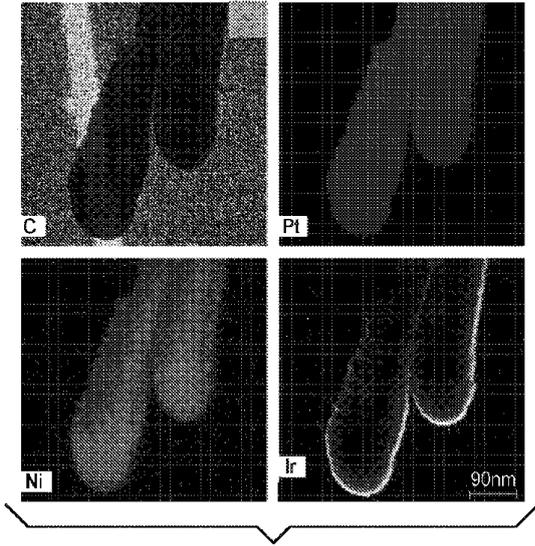


FIG. 7B

【 図 8 A 】

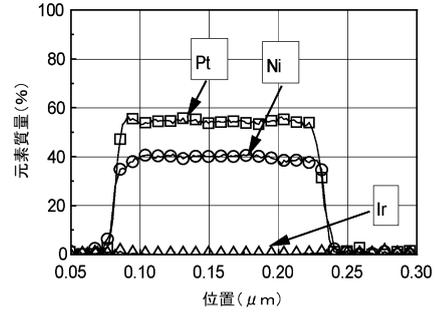


FIG. 8A

10

20

【 図 8 B 】

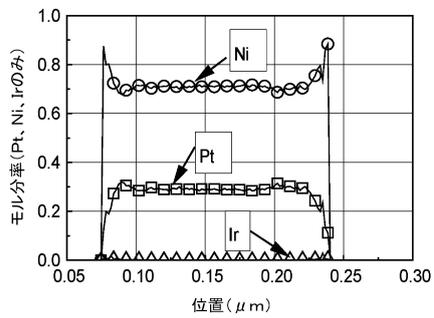


FIG. 8B

【 図 8 C 】

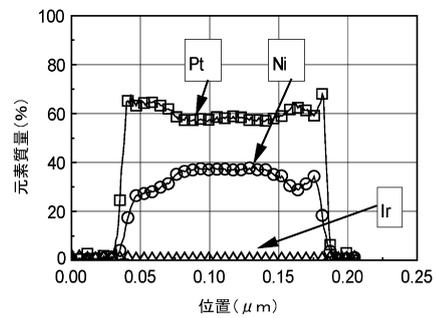


FIG. 8C

30

40

50

【 図 8 D 】

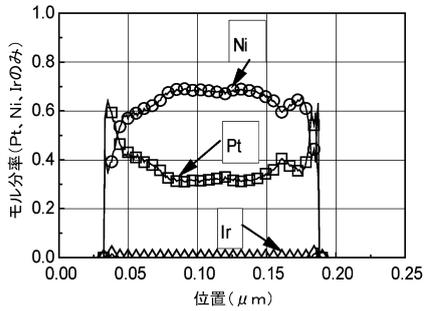


FIG. 8D

【 図 8 E 】

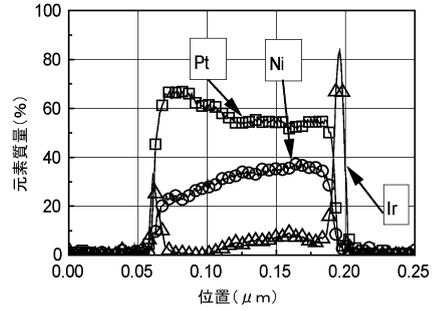


FIG. 8E

10

20

【 図 8 F 】

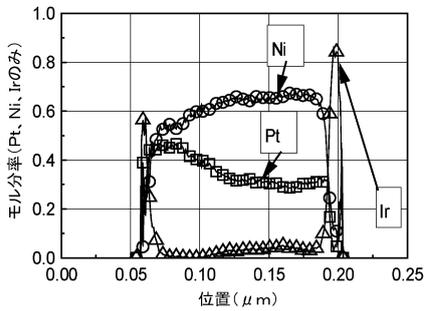


FIG. 8F

【 図 9 】

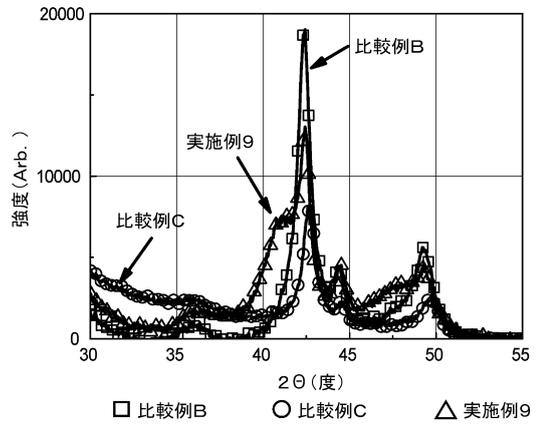


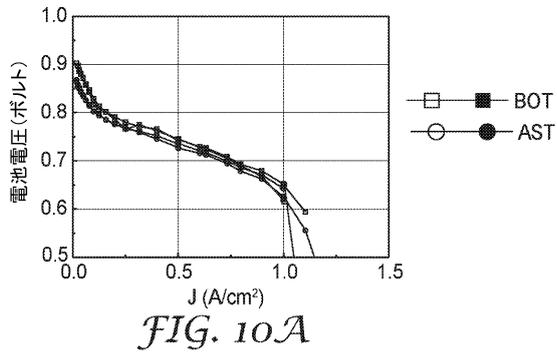
FIG. 9

30

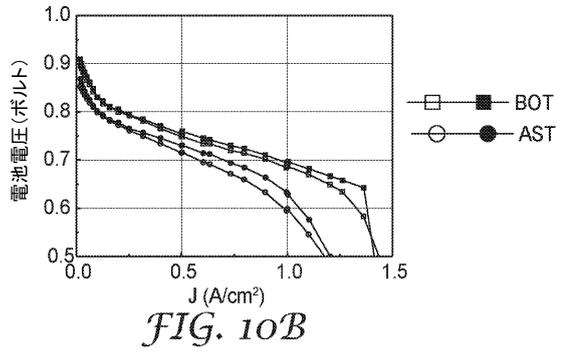
40

50

【図10A】



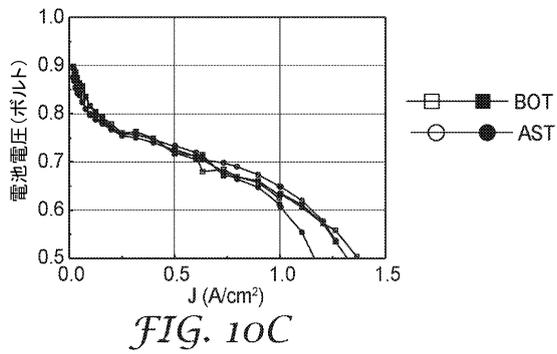
【図10B】



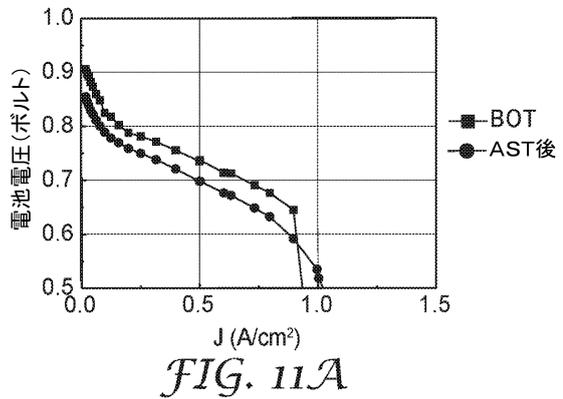
10

20

【図10C】



【図11A】

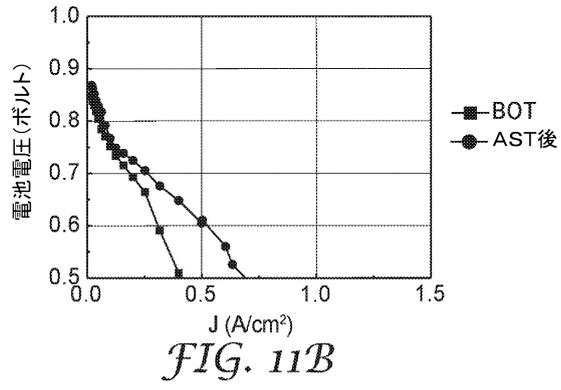


30

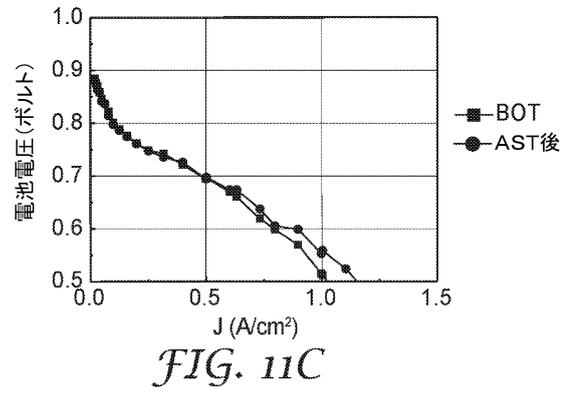
40

50

【 図 1 1 B 】



【 図 1 1 C 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 8 / 1 0 (2 0 1 6 . 0 1)

F I

H 0 1 M

4 / 8 8

K

H 0 1 M

8 / 1 0

1 0 1

(72)発明者 スタインバッハ, アンドリュー ジェイ. エル.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, ス
 リーエム センター

(72)発明者 ヘスター, エイミー イー.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, ス
 リーエム センター

(72)発明者 ファン デル フリート, デニス エフ.
 アメリカ合衆国, テキサス州, ラボック, ユバルディ アベニュー 9 9 0 2

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 1 7 1 2 9 0 (U S , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 0 6 5 3 4 1 (U S , A 1)

特表 2 0 0 7 - 5 0 7 3 2 8 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

H 0 1 M 4 / 8 6 - 4 / 9 8

H 0 1 M 8 / 1 0