



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109891645 A

(43)申请公布日 2019.06.14

(21)申请号 201780066409.5

(22)申请日 2017.10.11

(30)优先权数据

62/413,192 2016.10.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.04.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/056110 2017.10.11

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/080794 EN 2018.05.03

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 A·J·L·斯坦巴克

A·E·赫斯特 D·F·范德维莱特

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 李勇 黄海波

(51)Int.Cl.

H01M 4/90(2006.01)

H01M 4/92(2006.01)

H01M 8/1018(2006.01)

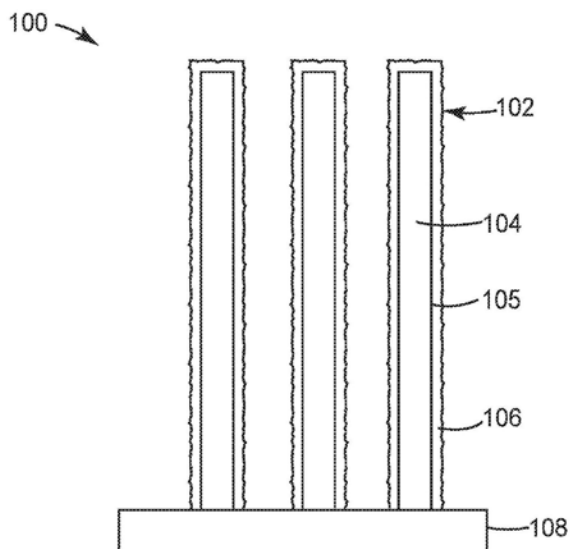
权利要求书2页 说明书15页 附图4页

(54)发明名称

催化剂

(57)摘要

本说明公开了一种纳米多孔氧还原催化剂材料,该纳米多孔氧还原催化剂材料包含PtNiAu。纳米多孔氧还原催化剂材料可用于例如燃料电池膜电极组件中。



1. 一种纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料包含PtNiAu。
2. 根据权利要求1所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料具有直径在1nm至10nm范围内的孔。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中所述PtNiAu材料具有式 $Pt_xNi_yAu_z$ ,并且其中x在27.3至29.9的范围内,y在63.0至70.0的范围内,并且z在0.1至9.6的范围内。
4. 根据权利要求3所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中x在29.4至29.9的范围内,y在68.6至70.0的范围内,并且z在0.1至2.0的范围内。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料为至少一个包含铂和镍的纳米多孔层的形式,其中在包含铂和镍的所述纳米多孔层中的至少一个上存在包含金的层。
6. 根据权利要求5所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中包含金的所述层具有高达50nm的平面等效厚度。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料具有暴露的金表面层。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中所述铂与金的重量比在3:1至250:1的范围内。
9. 一种催化剂,所述催化剂包含纳米结构元件,所述纳米结构元件包含微结构化支撑晶须,所述微结构化支撑晶须具有至少部分地被根据前述权利要求中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料覆盖的外表面。
10. 一种燃料电池膜电机组件,所述燃料电池膜电机组件包含根据权利要求9所述的催化剂。
11. 一种方法,所述方法包括:  
提供氧还原催化剂材料,所述氧还原催化剂材料包含PtNiAu,其中存在包含铂和镍的层;以及  
使至少一些包含铂和镍的层脱合金以从至少一个层除去镍,以提供根据权利要求1至9中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料。
12. 根据权利要求11所述的方法,所述方法还包括在脱合金之前使所述催化剂退火。
13. 根据权利要求11或权利要求12所述的方法,所述方法还包括从包含铂和镍的靶沉积铂和镍,以及从包含金的靶沉积金。
14. 一种制备根据权利要求11或权利要求12所述的催化剂的方法,所述方法还包括从包含铂的靶沉积铂,从包含镍的靶沉积镍,以及从包含金的靶沉积金。
15. 一种制备根据权利要求1至9中任一项所述的催化剂的方法,所述方法包括:  
从包含铂和镍的靶沉积铂和镍,以提供包含铂和镍的第一层;  
从包含金的靶沉积包含金的层;  
按顺序重复前述两个步骤至少一次;以及  
使包含铂和镍的至少一个层脱合金以从所述层除去镍;在一些实施方案中,存在直径在1nm至10nm范围内(在一些实施方案中,在2nm至8nm范围内,或甚至在3nm至7nm范围内)的孔,其中所述镍被除去。

16. 根据权利要求15所述的方法,所述方法还包括在脱合金之前使所述层退火。

## 催化剂

### [0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年10月26日提交的美国临时专利申请62/413192的权益,该专利申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

### 背景技术

[0003] 燃料电池经由燃料的电化学氧化和氧化剂的还原来产生电力。燃料电池通常根据电解质的类型和燃料与氧化剂反应物的类型来分类。一种类型的燃料电池为聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC),其中电解质为聚合物离子导体,并且反应物为作为氧化剂的氢燃料和氧气。氧气通常由环境空气提供。

[0004] PEMFC通常需要使用电催化剂来提高氢氧化反应(HOR)和氧还原反应(ORR)的反应速率,这改善了PEMFC性能。PEMFC电催化剂通常包含铂,一种相对昂贵的贵金属。通常希望最小化PEMFC装置中的铂含量以使成本最小化。然而,需要足够的铂含量以提供足够的催化活性和PEMFC装置性能。因此,需要提高每单位催化剂质量的催化剂活性(质量活性)。存在两种增加质量活性的一般方法,即增加每单位催化剂表面积的催化剂活性(比活性)和增加每催化剂质量的催化剂表面积(比表面积或比面积)。HOR和ORR发生在催化剂表面上,因此增加比表面积和/或比活性可以减少实现期望的绝对性能所需的催化剂的量,从而降低成本。

[0005] 为了使比面积最大化,PEMFC电催化剂通常以纳米级薄膜或载体材料上的颗粒的形式存在。用于纳米颗粒PEMFC电催化剂的示例性载体材料为炭黑,并且用于薄膜电催化剂的示例性载体材料为晶须。

[0006] 为了提高比活性,PEMFC Pt ORR电催化剂通常还包含某些过渡金属诸如钴或镍。不受理论的约束,认为某些过渡金属结合到Pt晶格中会引起Pt原子在催化剂表面的收缩,这通过改变分子氧结合和解离能以及反应中间体和/或观察物种的结合能提高动力学反应速率。

[0007] PEMFC电催化剂可以掺入其它贵金属。例如,HOR PEMFC Pt电催化剂可以与钌合金化以改善对一氧化碳的耐受性,一氧化碳为已知的Pt催化剂毒物。HOR和ORR PEMFC电催化剂也可以掺入铱以促进氧气析出反应(OER)的活性。在没有燃料的情况下以及在PEMFC系统启动和关闭期间,改善的OER活性可以改善PEMFC在无意操作下的耐久性。然而,将铱掺入PEMFC ORR电催化剂中可导致质量活性降低和催化剂成本增加。铱对ORR的比活性比铂低,可能导致质量活性降低。铱也是贵金属,因此其掺入可增加成本。PEMFC Pt电催化剂也可以掺入金。已知金在酸性电解质中对HOR和ORR相对无活性。由于金倾向于优先分离到电催化剂表面,因此掺入金可导致HOR和ORR显著失活,从而阻止活性催化位点。

[0008] PEMFC电催化剂可具有不同的结构和组成形态。结构和组成形态通常通过电催化剂制造期间的特定加工方法来调整,诸如电催化剂沉积方法和退火方法的变化。PEMFC电催化剂可以是组成均匀的、组成分层的,或者可以在整个电催化剂中含有组合物梯度。在电催化剂内调整组合物分布可以改善电催化剂的活性和耐久性。PEMFC电催化剂颗粒或纳米级

薄膜可具有基本上光滑的表面或具有原子或纳米级粗糙度。PEMFC电催化剂可以是结构上均匀的或可以是纳米多孔的,由纳米级孔和固体催化剂韧带组成。

[0009] 与结构均匀的电催化剂相比,纳米多孔PEMFC电催化剂可具有更高的比面积,从而降低成本。纳米多孔催化剂由许多相互连接的纳米级催化剂韧带组成,并且纳米多孔材料的表面积取决于纳米级韧带的直径和体积数密度。随着纳米级韧带直径减小和体积数密度增加,预期表面积将增加。

[0010] 形成纳米多孔PEMFC电催化剂的一种方法为经由使过渡金属富集的Pt合金前体脱合金,诸如具有30at.%Pt和70at.%Ni的PtNi合金。在脱合金期间,将前体暴露于溶解过渡金属的条件,并且表面Pt具有足够的迁移率以允许暴露地下过渡金属和形成分离纳米孔的纳米级韧带。经由自由腐蚀方法(诸如暴露于酸)或经由暴露于重复的电化学氧化和还原循环可诱导脱合金以形成纳米孔。电催化剂纳米孔的形成可以在PEMFC内的电化学操作期间自发发生,或者可以在PEMFC操作之前经由非原位处理发生。

[0011] 在PEMFC装置中,由于各种降解机制,电催化剂可随着时间的推移而失去性能,这引起结构和组成变化。此类性能损失可缩短此类系统的实际寿命。例如,由于每单位表面积的电催化剂活性的损失和电催化剂表面积的损失,可发生电催化剂降解。例如,由于电催化剂合金元素的溶解,电催化剂比活性可损失。非多孔纳米颗粒和纳米级薄膜可损失表面积,例如,由于Pt溶解、颗粒烧结和表面粗糙度的损失。纳米多孔电催化剂可另外损失表面积,例如,由于纳米级韧带直径增加和纳米级韧带密度降低。

[0012] 需要另外的电催化剂和含有此类催化剂的体系,包括那些解决上述问题中的一个或多个的催化剂和体系。

## 发明内容

[0013] 在一个方面,本公开提供了一种纳米多孔氧还原催化剂材料,该纳米多孔氧还原催化剂材料包含PtNiAu。在一些实施方案中,纳米多孔氧还原催化剂材料具有式 $Pt_xNi_yAu_z$ ,其中x在27.3至29.9的范围内,y在63.0至70.0的范围内,并且z在0.1至9.6的范围内(在一些实施方案中,x在29.4至29.9的范围内,y在68.9至70.0的范围内,并且z在0.1至2.0的范围内;或者甚至x在29.7至29.9的范围内,y在69.4至70.0的范围内,并且z在0.1至0.9的范围内)。在一些实施方案中,催化剂材料用作氧还原催化剂材料。在一些实施方案中,纳米多孔氧还原催化剂材料具有直径在1nm至10nm范围内(在一些实施方案中,在2nm至8nm范围内,或甚至在3nm至7nm范围内)的孔。

[0014] 在一些实施方案中,本文所述的纳米多孔氧还原催化剂材料已经退火。

[0015] 令人惊讶的是,申请人发现向纳米多孔PtNi催化剂中添加金可显著改善加速电催化剂老化后的质量活性、比面积和/或性能的保留。无论是在掺入催化剂的主体中还是催化剂的表面处,无论是在退火之前还是之后掺入催化剂中或在催化剂的表面处,以及无论是在经由脱合金形成纳米孔隙之前或之后掺入催化剂中还是催化剂的表面处,都观察到金提高了耐久性。

[0016] 本文所述的纳米多孔氧还原催化剂材料可用于例如燃料电池膜电极组件中。例如,燃料电池膜电极组件中使用的催化剂可包括纳米结构元件,该纳米结构元件包括微结构化支撑晶须,其外表面至少部分地被本文所述的纳米多孔氧还原催化剂材料覆盖。

## 附图说明

- [0017] 图1为本文描述的示例性催化剂的侧视图。
- [0018] 图1A为本文描述的示例性催化剂的侧视图。
- [0019] 图2为示例性燃料电池的示意图。
- [0020] 图3A为归一化为铂含量的实施例1至5的电催化剂质量活性和比较例A催化剂的曲线图。
- [0021] 图3B为归一化为总铂族金属含量的实施例1至5的电催化剂活性和比较例A催化剂的曲线图。
- [0022] 图3C为归一化为铂含量的实施例1至5的电催化剂表面积和比较例A催化剂的曲线图。
- [0023] 图3D为归一化为总铂族金属含量的实施例1至5的电催化剂表面积和比较例A催化剂的曲线图。
- [0024] 图3E为实施例1至5的燃料电池性能和比较例A催化剂的曲线图。

## 具体实施方式

- [0025] 参考图1,基底108上的示例性催化剂100具有纳米结构元件102,其具有微结构晶须104,微结构晶须104具有至少部分地被包含PtNiAu的纳米多孔氧还原催化剂材料106覆盖的外表面105。
- [0026] 用于制备本文所述的纳米多孔氧还原催化剂材料的一种示例性方法包括:
- [0027] 提供氧还原催化剂材料,该氧还原催化剂材料包含PtNiAu,其中存在层,该层包含铂和镍;以及
- [0028] 使至少一些包含铂和镍的层脱合金以从至少一个层除去镍,以提供本文所述的纳米多孔氧还原催化剂材料。
- [0029] 用于制备本文所述的纳米多孔氧还原催化剂材料的另一种示例性方法包括:
- [0030] 从包含铂和镍的靶沉积铂和镍,以提供包含铂和镍的第一层;
- [0031] 从包含金的靶沉积包含金的层;
- [0032] 按顺序重复前述两个步骤至少一次(在一些实施方案中,重复2次、3次、4次、5次、10次、15次、20次、25次、50次、75次、100次、150次、200次、250次或甚至至少275次);以及
- [0033] 使至少一个包含铂和镍的层脱合金以从该层除去镍,以提供本文所述的纳米多孔氧还原催化剂材料。
- [0034] 参考图1A,在一些实施方案中,脱合金层为催化剂诸如具有纳米结构元件1102的基底1108上的示例性催化剂1100的一部分,纳米结构元件1102具有微结构晶须1104,微结构晶须1104具有至少部分地被催化剂材料1106覆盖的外表面1105,催化剂材料1106包括含有孔1110的PtNiAu。
- [0035] 合适的晶须可以通过本领域中已知的技术提供,这些技术包括美国专利4,812,352(黛比(Debe))、5,039,561(黛比)、5,338,430(帕松勒吉(Parsonage)等人)、6,136,412(斯派沃克(Spiewak)等人)和7,419,741(韦恩斯特伦(Vernstrom)等人)中所描述的那些,这些专利的公开内容以引用的方式并入本文。一般来讲,纳米结构化晶须可通过例如在基底(例如,微结构化催化剂转移聚合物片材)上真空沉积(例如,通过升华)有机或无机材料

层,然后就茛红沉积而言,通过热退火将茛红颜料转换成纳米结构化晶须来提供。通常,真空沉积步骤在等于或低于约 $10^{-3}$ 托或0.1帕斯卡的总压力下进行。示例性微观结构通过有机颜料C.I.颜料红149(即,N,N'-二(3,5-二甲苯基)茛-3,4:9,10-双(二甲酰亚胺))的热升华和真空退火来制备。用于制备有机纳米结构层的方法报告于例如,“材料科学与工程”(Materials Science and Engineering),A158(1992),第1-6页;J.Vac.科学杂志,Technol.A,5(4),1987年,7月/8月,第1914-1916页;J.Vac.科学杂志,Technol.A,6,(3),1988年,五月/八月,第1907-1911页;Thin Solid Films,186,1990年,第327-347页;《材料科学杂志》(J.Mat Sci.),25,1990年,第5257-5268页;“快速淬火金属”(Rapidly Quenched Metals),德国乌兹堡第五届快速淬火金属国际会议记录(Proc.of the Fifth Int.Conf.on Rapidly Quenched Metals,Wurzburg,Germany)(1984年9月3日-9月7日),S.Steeb等人编辑,纽约的爱尔泽科学出版社公司(Elsevier Science Publishers B.V.,New York)(1985年),第1117-1124页;照片科学与工程(Photo.Sci.and Eng.),24,(4),七月/八月,1980年,第211-216页;以及美国专利4,340,276(Maffitt等人)和4,568,598(Bilkadi等人)中,其公开内容以引用方式并入本文。使用碳纳米管阵列的催化剂层的特性报告于论文“High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays(良好对齐碳纳米管阵列上铂的高分散和电催化特性)”,《碳》,2004年,42,第191-197页。使用草硅或毛硅的催化剂层的特性报告于例如美国专利申请公布2004/0048466 A1(Gore等人)。

[0036] 真空沉积可在任何合适的设备中进行(参见例如,美国专利5,338,430(Parsonage等人)、5,879,827(Debe等人)、5,879,828(Debe等人)、6,040,077(Debe等人)和6,319,293(Debe等人),以及美国专利申请公布2002/0004453 A1(Haugen等人),这些专利的公开内容以引用的方式并入本文)。一种示例性设备示意性地示出于美国专利5,338,430(Parsonage等人)的图4A中,并在所附文本中讨论,其中基底安装在转筒上,然后该转筒在升华或蒸发源上旋转以用于对有机前体(例如,茛红颜料)进行沉积,然后使有机前体退火,以便形成晶须。

[0037] 通常,所沉积的茛红颜料的标称厚度在约50nm至500nm的范围内。通常,晶须的平均横截面尺寸在20nm至60nm的范围内,并且平均长度在0.3微米至3微米的范围内。

[0038] 在一些实施方案中,晶须附接到背衬。示例性背衬包括聚酰亚胺、尼龙、金属箔,或能够承受高达300℃的热退火温度的其它材料。在一些实施方案中,背衬的平均厚度在25微米至125微米的范围内。

[0039] 在一些实施方案中,背衬在其表面的至少一个上表面具有微结构。在一些实施方案中,微结构由形状和尺寸基本一致的特征部构成,该特征部为晶须的平均尺寸的至少三倍(在一些实施方案中,至少四倍、五倍、十倍或更多倍)。微结构的形状可为例如V型沟槽和峰(参见,例如美国专利6,136,412(斯派沃克等人),该专利的公开内容以引用的方式并入本文)或锥体(参见,例如美国专利7,901,829(黛比等人),该专利的公开内容以引用的方式并入本文)。在一些实施方案中,微结构特征部的一些部分以周期方式在平均或多数微结构化峰上方延伸,诸如每第31个V沟槽峰比其任一侧上的V沟槽峰高25%或50%或甚至100%。在一些实施方案中,在多数微结构化峰上方延伸的这部分特征部可为高达10%(在一些实施方案中,高达3%、2%或甚至高达1%)。在辊到辊涂覆操作中,当涂覆基底在辊的表面上

移动时,使用偶尔较高的微结构特征部可有利于保护一致较小的微结构峰。偶尔较高的特征部接触辊的表面,而不接触较小微结构的峰,因此随着基底在涂覆过程中移动,很少的纳米结构化材料或晶须材料可能被刮擦或以其它方式被破坏。在一些实施方案中,微结构特征部基本上小于膜的一半厚度,其中在制备膜电极组件时,催化剂将转移至该膜。这使得在催化剂转移过程期间,较高的微结构特征部不渗透穿过膜,其中较高的微结构特征部可在膜的相对侧上叠置电极。在一些实施方案中,最高的微结构特征部小于膜厚度的1/3或1/4。针对最薄的离子交换膜(例如,厚度约10微米至15微米),可能有利的是具有高度不大于约3微米至4.5微米的微结构化特征部的基底。在一些实施方案中,V形或其它微结构特征部侧面的陡度或相邻的特征部之间包括的角度期望为大约90°,从而便于在层合转移过程期间的催化剂转移,并且由于微结构层的表面积相对于基底背衬的平面几何表面为二的平方根(1.414)倍而使得电极的表面积增大。

[0040] 在一些实施方案中,待脱合金的催化剂材料包括包含铂和镍的层以及在包含铂和镍的层上包含金的层。

[0041] 在一些实施方案中,包含铂和镍的待脱合金的催化剂材料的层具有在0.4nm至70nm范围内的平面等效厚度(在一些实施方案中,在0.4nm至1nm、0.4nm至5nm、1nm至25nm或甚至1nm至10nm的范围内),并且包含金的层具有在0.01nm至20nm的范围内(在一些实施方案中,在0.01nm至10nm、0.01nm至5nm、0.02nm至2.5nm或甚至0.02nm至1nm的范围内)的平面等效厚度(即,如果沉积在基本上平坦的平面基底上的厚度)。在一些实施方案中,包含铂和镍的待脱合金的催化剂材料层共同具有高达600nm的平面等效厚度(在一些实施方案中,高达575nm、550nm、500nm、400nm、300nm、200nm、100nm、75nm、50nm、25nm、10nm、5nm、2.5nm、1nm,或甚至高达两个单层(例如,0.4nm);在一些实施方案中,在0.4nm至600nm、0.4nm至500nm、1nm至500nm、5nm至500nm、10nm至500nm、10nm至400nm或甚至40nm至300nm的范围内),并且包含金的层具有高达50nm的平面等效厚度(在一些实施方案中,高达45nm、40nm、35nm、30nm、25nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、单层(例如,0.2nm)或甚至小于单层(例如,0.01nm);在一些实施方案中,在0.01nm至50nm、1nm至50nm、5nm至40nm或甚至5nm至35nm的范围内)。

[0042] 在一些实施方案中,待脱合金的催化剂材料包括包含铂和镍的交替层和包含金的层(即,包含铂和镍的层、包含金的层、包含铂和镍的层、包含金的层等)。在一些实施方案中,至少2、3、4、5、10、15、20、25、50、75、100、150、200、250或甚至至少275组交替层。

[0043] 单个沉积的催化剂层的厚度可以取决于例如层的面积催化剂负载和催化剂密度。例如,每平方厘米平面面积10微克Pt和沉积在平面基板上的密度为21.45克/厘米<sup>3</sup>的单层Pt的厚度计算为4.7nm,具有相同面积负载的Ni层厚度为11.2nm。

[0044] 在一些实施方案中,待脱合金的催化剂材料包括包含铂的层,包含铂的层上包含镍的层,以及包含镍的层上包含金的层。在一些实施方案中,待脱合金的催化剂材料包括包含镍的层,包含镍的层上的包含铂的层,以及包含铂的层上的包含金的层。在一些实施方案中,待脱合金的催化剂材料包括重复连续的铂、镍和金的单独层。在一些实施方案中,至少2、3、4、5、10、15、20、25、50、75、100、150、200、250或甚至至少275组重复层。

[0045] 在一些实施方案中,待脱合金的催化剂材料具有暴露的金表面层。

[0046] 在一些实施方案中,包含铂和镍的待脱合金的催化剂材料的每个层独立地具有高达

100nm的平面等效厚度(在一些实施方案中,高达50nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、单层(例如,0.2nm)或甚至高达小于单层(例如0.01nm));在一些实施方案中,在0.01nm至100nm、0.01nm至50nm、0.1nm至15nm、0.1nm至10nm或甚至1nm至5nm的范围内)。

[0047] 一般来讲,待脱合金的催化剂材料可以通过本领域已知的技术沉积。示例性沉积技术包括独立地选自下列的那些:溅射(包括反应溅射)、原子层沉积、分子有机化学气相沉积、分子束外延、热物理气相沉积、电喷射离子化真空沉积和脉冲激光沉积。另外的一般细节可见于例如美国专利5,879,827(Debe等人)、6,040,077(Debe等人)和7,419,741(Vernstrom等人),这些专利的公开内容以引用的方式并入本文。热物理气相沉积方法使用合适的高温(例如,经由电阻加热、电子束枪或激光)将靶(源材料)熔化或升华为气态,气态继而穿过真空区域,然后将气化形式冷凝到基底表面。热物理气相沉积设备是本领域中已知的,包括可分别以商品名“METAL Evaporator (ME系列)”或“ORGANIC MOLECULAR EVAPORATOR (DE系列)”购自克瑞菲斯股份有限公司(CreaPhys GmbH)的金属蒸发器或有机分子蒸发器;有机材料蒸发器的另一个示例以商品名“ORGANIC MATERIALS EVAPORATOR (ORMA系列)”购自英国牛津郡的曼蒂斯沉积物有限公司(Mantis Deposition LTD, Oxfordshire, UK)。可以例如从多个靶溅射包括多个交替层的待脱合金的催化剂材料(例如,从第一靶溅射Pt,从第二靶溅射Ni,并且从第三靶溅射Au,或从包含多于一种元素(例如,Pt和Ni)的靶)。如果催化剂涂覆使用单个靶完成,则可能希望该涂层在单个步骤中施加到气体分配层、气体分散层、催化剂转移层或膜上,使得催化剂涂层的冷凝热充分加热下方的催化剂或载体Pt、Ni或Au原子(如果适用)和基底表面,从而提供足够的表面移动性使得原子很好地混合并形成热力学稳定的合金。另选地,例如,可提供高温或加热的基底以促进该原子移动性。在一些实施方案中,溅射至少部分地在包含至少氩的混合物的大气环境中进行。有机金属形式的催化剂可例如通过质量选择离子的软着陆或反应着陆技术来沉积。质量选择离子的软着陆用于将催化活性金属络合物连同有机配体从气相转移到惰性表面。此方法可用于制备具有限定活性部位的材料,从而在环境或传统真空条件下针对表面实现高度受控的分子设计。附加细节可参见例如Johnson等人,《分析化学》(Anal. Chem.), 2010年,82,第5718-5727页,和Johnson等人,化学:《化学:欧洲杂志》(Chemistry: A European Journal), 2010年,16,第14433-14438页,这些文献的公开内容以引用的方式并入本文。

[0048] 在一些实施方案中,在脱合金之前或之后催化剂材料的铂与金的重量比在3:1至250:1的范围内(在一些实施方案中,在5:1至15:1、3:1至30:1、30:1至250:1或甚至15:1至250:1的范围内)。

[0049] 在一些实施方案中,制备脱合金的催化剂材料的方法包括从包含铂和镍的靶(例如Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>靶)沉积铂和镍并且从包含金的靶沉积金。在一些实施方案中,包含铂和镍的层具有0.4nm至580nm范围内的平面等效厚度(在一些实施方案中,在0.4nm至72nm的范围内),并且包含金的层具有在0.01nm至32nm范围内的平面等效厚度(在一些实施方案中,在0.01nm至16nm的范围内,或甚至在0.01nm至2nm的范围内)。

[0050] 在一些实施方案中,一种制备本文所述催化剂的方法包括从包含铂的靶沉积铂,从包含镍的靶沉积镍,以及从包含金的靶沉积金。在一些实施方案中,包含铂的层、包含镍的相邻层以及包含金的相邻层共同具有在0.5nm至50nm范围内的平面等效厚度(在一些实

实施方案中,在0.5nm至30nm的范围内)。在一些实施方案中,包含铂的层具有在0.2nm至30nm的范围内(在一些实施方案中,在0.2nm至20nm的范围内,或甚至在0.2nm至10nm范围内)的平面等效厚度,包含镍的层具有在0.2nm至50nm的范围内(在一些实施方案中,在0.2nm至25nm的范围内,或甚至在0.2nm至10nm的范围内)的平面等效厚度,并且包含金的层具有在0.01nm至20nm的范围内(在一些实施方案中,在0.01nm至10nm、0.01nm至5nm、0.02nm至5nm、0.02nm至1nm或甚至0.1nm至1nm的范围内)的平面等效厚度。在一些实施方案中,铂与金的重量比在3:1至250:1的范围内(在一些实施方案中,在5:1至15:1、3:1至30:1、30:1至250:1或甚至15:1至250:1的范围内)。

[0051] 通常通过使催化剂材料脱合金以除去镍的一部分来提供纳米孔隙率。一般来讲,脱合金可以通过本领域已知的技术完成,包括经由“自由腐蚀”方法(例如,浸入酸中)或经由电化学处理(例如在酸性介质中的潜在循环)。纳米孔隙形成通常发生在包含至少两种组分的合金中,所述组分在脱合金介质中具有充分不同的溶解速率,并且当更贵重的组分具有足够的表面迁移率时。关于附加细节,参见,例如,Erlebacher等人,Nature,2001年,410,第450-453页;以及美国专利6,805,972B2(Erlebacher等人);8,673,773B2(Opperman等人);以及8,895,206B2(Erlebacher等人),这些专利的公开内容以引用的方式并入本文中。

[0052] 在一些实施方案中,待脱合金的催化剂材料或(脱合金的)纳米多孔氧还原催化剂材料被退火。在一些实施方案中,催化剂材料在脱合金之前被退火。一般来讲,退火可以通过本领域已知的技术完成,包括通过例如在烘箱或炉子中用激光和红外技术加热催化剂。退火可以在例如惰性或反应性气体环境中进行。虽然不想受到理论的限制,但是据信退火可以引起原子尺度上的结构变化,这可以影响催化剂的活性和耐久性。此外,据信使纳米级颗粒和膜退火可以诱导原子成分中的迁移,这可以引起颗粒或薄膜颗粒的生长。在多元素混合物、合金或层状颗粒和薄膜的情况下,据信退火可以诱导例如颗粒或薄膜内的组分分离到表面,形成随机的、无序的合金,以及形成有序的金属间化合物,这取决于组分元素性质和退火环境。对于关于退火的附加细节,参见例如van der Vliet等人,Nature Materials,2012年,11,第1051-1058页;Wang等人,Nature Materials,2013年,12,第81-87页,以及美国专利8,748,330B2(Debe等人),其公开内容以引用方式并入本文。

[0053] 在一些实施方案中,本文所述的纳米多孔氧还原催化剂材料为包含铂和镍的至少一个纳米多孔层的形式。在一些实施方案中,包含铂和镍的纳米多孔层具有高达600nm的平面等效厚度(即,如果沉积在基本上平坦的平面基底上的厚度)(在一些实施方案中,高达575nm、550nm、500nm、400nm、300nm、200nm、100nm、75nm、50nm、25nm、10nm、5nm或甚至高达两个单层(例如,4nm);在一些实施方案中,在4nm至600nm、4nm至500nm、10nm至500nm、25nm至500nm、25nm至400nm或甚至40nm至300nm的范围内)。

[0054] 在本文所述的纳米多孔氧还原催化剂材料的一些实施方案中,在包含铂和镍的至少一个纳米多孔层上存在包含金的层。在一些实施方案中,催化剂材料具有暴露的金表面层。在一些实施方案中,包含金的层具有高达50nm的平面等效厚度(在一些实施方案中,高达45nm、40nm、35nm、30nm、25nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、单层(例如,0.2nm)或甚至小于单层(例如,0.01nm);在一些实施方案中,在0.01nm至50nm、1nm至50nm、5nm至40nm或甚至5nm至35nm的范围内)。

[0055] 本文所述的催化剂可用于例如燃料电池膜电机组件(MEA)中。“膜电机组件

(Membrane electrode assembly)”是指包括膜、阳极电极层和阴极电极层以及气体扩散层的燃料电池材料的层状夹层。通常,阴极催化剂层包含本文所述的催化剂,但是在一些实施方案中,阳极催化剂层独立地包含本文所述的催化剂。

[0056] MEA按顺序包括:

[0057] 第一气体分配层,该第一气体分配层具有相对的第一主表面和第二主表面;

[0058] 阳极催化剂层,该阳极催化剂层具有相对的第一主表面和第二主表面,该阳极催化剂包括第一催化剂;

[0059] 电解质膜;

[0060] 阴极催化剂层,该阴极催化剂层具有相对的第一主表面和第二主表面,该阴极催化剂包括第二催化剂;以及

[0061] 第二气体分配层,该第二气体分配层具有相对的第一主表面和第二主表面。

[0062] 电解质膜在阳极催化剂层和阴极催化剂层之间传导反应中间离子。电解质膜优选在电化学环境中具有高耐久性,包括化学和电化学氧化稳定性。电解质膜优选对于反应中间离子的传输具有低离子电阻,但是对于其它离子、电子和反应物质为相对不可渗透的屏障。在一些实施方案中,电解质膜为质子交换膜(PEM),其传导阳离子。在PEM燃料电池中,电解质膜优选传导质子。PEM通常为由结构主链和侧链阳离子交换基团组成的部分氟化或全氟化聚合物,PEM可以例如以商品名“NAFION”购自特拉华州威尔明顿的E.I. du Pont de Nemours and Company。以商品名“AQUIVION”购自比利时布鲁塞尔的Solvay;以商品名“3M PFSA MEMBRANE”购自明尼苏达州圣保罗的3M Company;以及以商品名“FLEMION”购自日本东京的Asahi Glass Co.。

[0063] 气体分配层一般将气体均匀递送至电极,并且在一些实施方案中气体分配层导电。就燃料电池而言,它还具有除去蒸汽或液体形式的水的作用。气体分配层通常是多孔的,以允许反应物和产物在电极和流场之间传输。气体分配层的源包括无规取向以形成多孔层的碳纤维,为非织造纸材或织造织物的形式。非织造碳纸例如以商品名“GRAFIL U-105”购自日本东京的Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.;以商品名“TORAY”购自日本东京的Toray Corp.;以商品名“AVCARB”购自马萨诸塞州洛厄尔的AvCarb Material Solutions;以商品名“SIGRACET”购自德国威斯巴登的SGL Group,the Carbon Company;以商品名“Freudenberg”购自德国魏恩海姆的Freudenberg FCCT SE&Co.KG,Fuel Cell Component Technologies;以及以商品名“SPECTRACARB GDL.”购自康涅狄格州谢尔顿的Engineered Fibers Technology (EFT)。织造的碳织物或布可以例如以商品名“EC-CC1-060”和“EC-AC-CLOTH”购自马萨诸塞州沃本的Electro Chem Inc.;以商品名“ELAT-LT”和“ELAT”购自印第安纳州克朗波因特的NuVant Systems Inc.;以商品名为“E-TEK ELAT LT”购自北美的BASF Fuel Cell GmbH;以商品名“ZOLTEK CARBON CLOTH.”购自密苏里州路易斯的Zoltek Corp.,St.。可以处理非织造纸或织造织物以改变其疏水性(例如,用聚四氟乙烯(PTFE)悬浮液处理,随后进行干燥和退火)。气体分散层通常包括亚微米电子导电颗粒(例如碳)的多孔层和粘结剂(例如PTFE)。虽然不想受到理论的限制,但是据信气体分散层有助于电极和气体分配层之间的反应物和产物水传输。

[0064] 阳极催化剂或阴极催化剂中的至少一种具有带有本文所述的纳米多孔氧还原催化剂材料的晶须。“其它催化剂层”可以是本领域已知的常规催化剂,并且通过本领域已知

的技术提供(例如,美国专利5,759,944(Buchanan等人)、5,068,161(Keck等人)和4,447,506(Luczak等人)),这些专利申请的公开内容通过引用方式并入本文。

[0065] 在一些实施方案中,阴极催化剂层和/或阳极催化剂层包含具有本文所述的纳米多孔氧还原催化剂材料的晶须。

[0066] 燃料电池为一种电化学装置,使氢燃料和空气中的氧气结合以生成电、热和水。燃料电池不利用燃烧,因此,燃料电池生成少许(如果有的话)危险流出物。燃料电池将氢燃料和氧气直接转换为电能,并且其工作效率比例如内燃发电机高得多。

[0067] 参照图2,示例性燃料电池200包括与阳极203相邻的第一气体分配层201。相邻的阳极203为电解质膜204。阴极205定位成邻近电解质膜204并且第二气体分配层207定位成邻近阴极205。在操作中,氢燃料被引入燃料电池200的阳极部分,穿过第一气体分配层201并位于阳极203上方。在阳极203处,氢燃料被分离成氢离子( $H^+$ )和电子( $e^-$ )。

[0068] 电解质膜204仅允许氢离子或质子穿过电解质膜204到达燃料电池200的阴极部分。电子不能通过电解质膜204,而是以电流的形式从外部电路通过。此电流可为电负载217(诸如电动马达)提供电力或者被引入能量存储装置(诸如可充电电池)。

[0069] 氧气经由第二分配层207流入燃料电池200的阴极侧。当氧气穿过阴极205时,氧气、质子和电子结合以生成水和热。

#### [0070] 示例性实施方案

[0071] 1A. 一种纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料包含PtNiAu。

[0072] 2A. 根据示例性实施方案1A所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料具有直径在1nm至10nm范围内(在一些实施方案中,在2nm至8nm范围内,或甚至在3nm至7nm范围内)的孔。

[0073] 3A. 根据前述A示例性实施方案中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中所述PtNiAu材料具有式 $Pt_xNi_yAu_z$ ,并且其中x在27.3至29.9的范围内,y在63.0至70.0的范围内,并且z在0.1至9.6的范围内(在一些实施方案中,x在29.4至29.9的范围内,y在68.9至70.0的范围内,并且z在0.1至2.0的范围内;或者甚至x在29.7至29.9的范围内,y在69.4至70.0的范围内,并且z在0.1至0.9的范围内)。

[0074] 4A. 根据前述A示例性实施方案中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料为至少一个包含铂和镍的纳米多孔层的形式。

[0075] 5A. 根据示例性实施方案4A所述的纳米多孔催化剂,其中包含铂和镍的所述纳米多孔层具有高达600nm的平面等效厚度(在一些实施方案中,高达575nm、550nm、500nm、400nm、300nm、200nm、100nm、75nm、50nm、25nm、10nm、5nm、2.5nm、1nm,或甚至高达两个单层(例如,0.4nm);在一些实施方案中,在0.4nm至600nm、0.4nm至500nm、1nm至500nm、5nm至500nm、10nm至500nm、10nm至400nm或甚至40nm至300nm的范围内)。

[0076] 6A. 根据示例性实施方案4A或5A所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中在包含铂和镍的所述纳米多孔层中的至少一个上存在包含金的层。

[0077] 7A. 根据示例性实施方案6A所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中包含金的所述层具有高达50nm的平面等效厚度(在一些实施方案中,高达45nm、40nm、35nm、30nm、25nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、单层(例如,0.2nm)或甚至小于单层(例如,

0.01nm);在一些实施方案中,在0.01nm至50nm、1nm至50nm、5nm至40nm或甚至5nm至35nm的范围内)。

[0078] 8A.根据前述A示范性实施方案中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料具有暴露的金表面层。

[0079] 9A.根据前述A示范性实施方案中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中铂与金的重量比在3:1至250:1的范围内(在一些实施方案中,在5:1至15:1、3:1至30:1、30:1至250:1或甚至15:1至250:1的范围内)。

[0080] 10A.一种催化剂,所述催化剂包含纳米结构元件,所述纳米结构元件包含微结构化支撑晶须,所述微结构化支撑晶须具有至少部分地被前述A示范性实施方案中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料覆盖的外表面。

[0081] 11A.一种燃料电池膜电机组件,所述燃料电池膜电机组件包含示范性实施方案10A所述的催化剂。

[0082] 1B.一种方法,所述方法包括:

[0083] 提供氧还原催化剂材料,所述氧还原催化剂材料包含PtNiAu,其中存在包含铂和镍的层;以及

[0084] 使至少一些包含铂和镍的层脱合金以从至少一个层除去镍,以提供示范性实施方案1A至9A中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料。在一些实施方案中,存在直径在1nm至10nm范围内(在一些实施方案中,在2nm至8nm范围内,或甚至在3nm至7nm范围内)的孔,其中所述镍被除去。

[0085] 2B.根据示范性实施方案1B所述的方法,所述方法还包括在脱合金之前使所述催化剂退火。

[0086] 3B.根据前述B示范性实施方案中任一项所述的方法,还包括从包含铂和镍的靶沉积铂和镍,以及从包含金的靶沉积金。

[0087] 4B.根据示范性实施方案3B所述的方法,其中所述靶为Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>靶。

[0088] 5B.一种制备示范性实施方案1B或2B所述的催化剂的方法,所述方法还包括从包含铂的靶沉积铂,从包含镍的靶沉积镍,以及从包含金的靶沉积金。

[0089] 6B.根据前述B示范性实施方案中任一项所述的方法,其中在脱合金之前,所述氧还原催化剂材料的层包含铂和镍,其平面等效厚度在0.4nm至580nm的范围内(在一些实施方案中,在0.4nm至72nm的范围内),并且包含金的层的平面等效厚度在0.01nm至32nm的范围内(在一些实施方案中,在0.01nm至16nm的范围内,或甚至在0.01nm至2nm的范围内)。

[0090] 7B.根据前述B示范性实施方案中任一项所述的方法,其中铂与金的重量比在3:1至250:1的范围内(在一些实施方案中,在5:1至15:1、3:1至30:1、30:1至250:1或甚至15:1至250:1的范围内)。

[0091] 1C.一种制备根据示范性实施方案1A至示范性实施方案9A中任一项所述的催化剂的方法,所述方法包括:

[0092] 从包含铂和镍的靶沉积铂和镍,以提供包含铂和镍的第一层;

[0093] 从包含金的靶沉积包含金的层;

[0094] 按顺序重复前述两个步骤至少一次(在一些实施方案中,重复2次、3次、4次、5次、10次、15次、20次、25次、50次、75次、100次、150次、200次、250次或甚至至少275次);以及

[0095] 使包含铂和镍的至少一个层脱合金以从所述层除去镍。在一些实施方案中,存在直径在1nm至10nm范围内(在一些实施方案中,在2nm至8nm范围内,或甚至在3nm至7nm范围内)的孔,其中所述镍被除去。

[0096] 2C. 根据示例性实施方案1C所述的方法,其中所述靶为Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>靶。

[0097] 3C. 根据前述C示例性实施方案中任一项所述的方法,所述方法还包括在脱合金之前使所述层退火。

[0098] 4C. 根据前述C示例性实施方案中任一项所述的方法,其中包含铂和镍的层具有在0.4nm至70nm范围内的平面等效厚度(在一些实施方案中,在0.4nm至1nm、0.4nm至5nm、1nm至25nm或甚至1nm至10nm的范围内),并且包含金的层具有在0.01nm至20nm的范围内(在一些实施方案中,在0.01nm至10nm、0.01nm至5nm、0.02nm至2.5nm或甚至0.02nm至1nm的范围内)的平面等效厚度。

[0099] 以下实施例进一步说明了本发明的优点和实施方案,但是这些实施例中提到的具体材料及其量以及其它条件和细节均不应被解释为是对本发明的不当限制。除非另外指明,否则所有份数和百分比均按重量计。

[0100] 实施例

[0101] 实施例1至4

[0102] 根据描述于美国专利5,338,430 (Parsonage等人)、4,812,352 (Debe) 和5,039,561 (Debe) 的方法制造用作催化剂支撑的纳米结构化晶须以引用的方式并入本文,使用描述于美国专利6,136,412的微结构化催化剂转移基底(或MCTS)作为基底也以引用的方式并入本文。将茈红颜料(即,N,N'-二(3,5-二甲苯基)茈-3,4:9,10-双(二羧酰亚胺))(CI颜料红,也称为“PR149”,得自北卡罗来纳州夏洛特的Clariant)升华真空涂覆到标称厚度为200nm的MCTS上,然后使其退火。在沉积和退火之后,形成高度取向的晶体结构:其长宽比很大,可控长度约0.5微米至2微米,宽度约0.03微米至0.05微米,每平方微米的区域数密度大约30个晶须,该结构的取向基本上垂直于其下面的基底。

[0103] 通过使用直流磁控溅射方法将催化剂薄膜按顺序溅射涂覆到纳米结构化晶须层上来制备纳米结构化薄膜(NSTF)催化剂层。采用真空溅射沉积系统(购自马萨诸塞州洛厄尔市的Mill Lane工程公司(Mill Lane Engineering Co., Lowell, MA)的Model Custom Research),配备有4个低温泵(购自德克萨斯州奥斯丁的牛津仪器集团的奥斯汀科学公司(Austin Scientific, Oxford Instruments, Austin, TX)),采用典型Ar溅射气压为约5毫托(0.66Pa)的涡轮泵,以及2英寸×10英寸(5cm×25.4cm)的矩形溅射靶(购自宾夕法尼亚州巴特勒的Sophisticated Alloys公司(Sophisticated Alloys, Inc., Butler, PA))。通过使用超高纯度Ar作为溅射气体沉积涂层。首先从单一合金Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>靶(30at.%Pt和70at.%Ni,可购自宾夕法尼亚州巴特勒的Sophisticated Alloys)同时沉积Pt和Ni。沉积50层Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>,每层具有约2.8nm的平面等效厚度,导致面积Pt负载为约0.10mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>。从单一合金靶沉积的Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>催化剂被称为“单靶”(ST)。然后将Au(购自美国俄亥俄州梅菲尔德高地的Materion)沉积在基底的四片Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>涂覆的NSTF催化剂的表面上,每个具有不同的Au面积负载,其被计算得到电催化剂中的1at.%、2at.%、5at.%和10at.%的Au含量(分别为实施例1、实施例2、实施例3和实施例4)。实施例1、实施例2、实施例3和实施例4的Au层平面等效厚度分别为2.1nm、4.1nm、9.8nm和20.2nm。实施例1、实施例2、实施例3和实施例4的Pt与Au重量比分别

为29.4:1、14.7:1、5.8:1和2.8:1。

[0104] 使用X射线荧光光谱法 (XRF) 分析电催化剂的代表性区域的主体组成。使用波长色散X射线荧光光谱仪 (以商品名“PRIMUS II”从日本东京的Rigaku Corporation获得) 在MCTS上评价代表性催化剂样品,其配备有铑 (Rh) X射线源、真空气氛和20mm直径的测量区域。对每个样品分析三次,以获得测量的Pt、Ni和Au信号强度的平均值和标准偏差,其与负载成比例。实施例1至4的电催化剂的Pt、Ni和Au面积负载通过将它们测量的XRF强度与用含有已知面积负载的Pt、Ni和Au的标准NSTF电催化剂获得的XRF强度进行比较来确定。根据XRF测定的Pt、Ni和Au面积负载,计算催化剂的组成和Pt与Au的重量比。通过添加Pt和Au面积负载来确定总铂族金属 (PGM) 含量。负载和组成信息在下面的表1中提供。

[0105] 表1

[0106]

实施例	PtNi 沉积	Au 结合	负载(mg/cm <sup>2</sup> )				成分 (at.%)			Pt:Au 重量比
			Pt	Ni	Au	PGM	Pt	Ni	Au	
比较例 A	ST	无	0.104	0.073	0.000	0.104	30.0	70.0	0.0	无界的
实施例 1	ST	顶层	0.111	0.077	0.004	0.114	29.8	69.2	1.0	29.4
实施例 2	ST	顶层	0.110	0.077	0.008	0.118	29.4	68.6	2.0	14.7
实施例 3	ST	顶层	0.111	0.078	0.019	0.130	28.5	66.6	4.9	5.8
实施例 4	ST	顶层	0.111	0.077	0.039	0.150	27.3	63.0	9.6	2.8
实施例 5	ST	双层	0.113	0.078	0.021	0.134	28.7	66.0	5.4	5.3

[0107] 然后使用层压机 (以商品名“HL-101”购自俄亥俄州西切斯特镇的Chem Instruments, Inc.) 将MCTS上的Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Au<sub>z</sub>催化剂和NSTF PtCoMn涂覆的阳极催化剂晶须 (0.05mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>, Pt<sub>69</sub>Co<sub>28</sub>Mn<sub>3</sub>) 转移到24微米厚的质子交换膜 (以商品名“3M PFSA 825EW” (干净) 从明尼苏达州圣保罗的3M Company商购获得) 的任一侧,以形成催化剂涂覆的膜 (CCM)。将三层叠层用热轧辊在270°F (132°C)、150psi (1.03MPa) 辊隙下手动送入层压机,并以相当于0.5fpm (0.25cm/s) 的速度旋转。层压后立即将MCTS层剥离,使催化剂涂覆的晶须嵌入PEM的任一侧。CCM在阳极和阴极上安装有相同的气体扩散层 (可以商品名“3M 2979气体扩散层”从3M公司商购获得),在50cm<sup>2</sup>活性区域测试电池 (以商品名“50 CM<sup>2</sup> CELL HARDWARE”购自新墨西哥州阿尔伯克基的Fuel Cell Technologies, Inc.) 中具有四蛇形流场,选择垫圈以使气体扩散层压缩10%。评价本发明的催化剂作为燃料电池阴极。

[0108] 组装后,将测试电池连接到测试站 (以商品名“SINGLE FUEL CELL TEST STATION”购自Fuel Cell Technologies, Inc.)。然后在调节方案下操作MEA约40小时以达到明显的稳态性能。该方案由操作和关闭阶段的重复循环组成,每个阶段分别持续约40分钟和45分钟。在操作阶段中,MEA在75°C的电池温度、70°C的露点、101/101kPaA H<sub>2</sub>/空气下操作,分别具有800和1800sccm的H<sub>2</sub>和空气的恒定流速。在40分钟的操作阶段期间,电池电压在0.85V和0.25V之间的5分钟长极化循环之间交替,并且5分钟长电位保持在0.40V。在45分钟的关闭阶段期间,将电池电位设定为开路电压,停止H<sub>2</sub>和空气流到电池,并且将电池温度冷却至室温,同时将液态水分别以0.26g/分钟和0.40g/分钟的速度注入阳极电池入口和阴极电池入口。不受理论的约束,据信包括许多潜在循环的燃料电池调节方案可以诱导在电催化剂内形成纳米孔。

[0109] 在调节MEA之后,电催化剂的特征在于相关的寿命初期(BOL)特性,包括催化剂活性、表面积和在相关的H<sub>2</sub>/空气测试条件下的操作性能,如下所述。

[0110] 用饱和的150kPaA H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>测量阴极氧还原反应(ORR)绝对活性,相对于100% H<sub>2</sub>参考/对应电极,在900mV下80°C电池温度1200秒。ORR绝对活性(A/cm<sup>2</sup>或mA/cm<sup>2</sup>)是通过在保持时间1050秒后测量的电流密度和电子短路和氢气交叉电流密度相加得到的,其从2mV/s循环伏安图估算,用N<sub>2</sub>加入工作电极而不是O<sub>2</sub>进行测量。通过将校正的ORR绝对活性(A/cm<sup>2</sup><sub>平面</sub>)除以阴极Pt或PGM面积负载(mg/cm<sup>2</sup>)来计算电催化剂质量活性(即每单位贵金属含量的催化剂活性的量度),以获得质量活性(A/mg<sub>Pt</sub>或A/mg<sub>PGM</sub>)。电催化剂质量活性提供于下面的表2和图3A和图3B中。

[0111] 表2

[0112]

实施例	Au 结合	Au 含量	比面积		ORR 质量活性		H <sub>2</sub> /空气
-----	-------	-------	-----	--	----------	--	--------------------

[0113]

		at. %					性能
			m <sub>2</sub> /g <sub>Pt</sub>	m <sub>2</sub> /g <sub>PGM</sub>	A/mg <sub>Pt</sub>	A/mg <sub>PGM</sub>	伏
比较例 A	无	0	16.1	16.1	0.35	0.35	0.892
实施例 1	顶层	1.0	14.9	14.4	0.22	0.21	0.884
实施例 2	顶层	2.0	11.5	10.8	0.17	0.16	0.881
实施例 3	顶层	4.9	6.0	5.1	0.07	0.06	0.835
实施例 4	顶层	9.6	1.5	1.1	0.04	0.03	0.746
实施例 5	双层	5.4	9.8	8.2	0.15	0.12	0.878

[0114] 在饱和的101千帕绝对压力(kPaA) H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>和70°C的电池温度下,经由循环伏安法(100mV/s、0.65V至0.85V、平均100次扫描)测量阴极催化剂表面增强因子(SEF、m<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/m<sup>2</sup><sub>平面</sub>或类似cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup><sub>平面</sub>)。通过取氧化和还原波的积分氢欠电位沉积(HUPD)电荷(μC/cm<sup>2</sup><sub>平面</sub>)的平均值并除以220μC/cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>来估算SEF。通过将SEF(m<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/m<sup>2</sup><sub>平面</sub>)除以面积Pt或总铂族金属(PGM)负载(g<sub>Pt</sub>/m<sup>2</sup><sub>平面</sub>或g<sub>PGM</sub>/m<sup>2</sup><sub>平面</sub>)来计算电催化剂的比表面积(m<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/g<sub>Pt</sub>或m<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/g<sub>PGM</sub>),即催化剂分散的量度。电催化剂特定区域在上面的表2和图3C和3D中提供。

[0115] 经由H<sub>2</sub>/空气极化曲线评估电催化剂的操作性能,在80°C电池温度、68°C露点、150/150kPaA H<sub>2</sub>/空气下测量,恒定的化学计量为2.0H<sub>2</sub>和对于空气的2.5。电流密度初始设定为20mA/cm<sup>2</sup>,然后逐步增加,同时电池电压保持在0.40V以上,之后电流密度逐步降低回至20mA/cm<sup>2</sup>。将电池保持在每个电流密度下2分钟。特定电流密度(20mA/cm<sup>2</sup>)下的电池电压记为“H<sub>2</sub>/空气性能”,并记录在上面的表2和图3E中。

[0116] 在加速应力测试(AST)下另外评估实施例2催化剂,其评估电催化剂金属的稳定性。在该测试中,电池在80°C电池温度、200/200sccm H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、101kPaA、100%入口相对湿度(RH)下操作,并且阴极电极电位在0.6V至1.0V之间循环,氢计数器/参考电极的扫描速率为50mV/s。不受理论的约束,据信包括许多潜在循环的AST方案可以诱导在电催化剂内形成纳米孔。在10,000或15,000个AST循环后,使用初始调节方案将MEA重新调节约16小时,之后再测量阴极表面积、ORR活性和H<sub>2</sub>/空气极化曲线以确定性能损失的速率和程度。重复该AST、再处理和表征的过程,使得电池暴露于总共30,000个AST循环。在30,000个AST循环后,

比面积、质量活性和H<sub>2</sub>/空气性能的变化列于下面的表3中。

[0117] 表3

[0118]

实验	Au 结合	Au 含量	比面积		ORR 质量活性		H <sub>2</sub> /空气性能	
		at. %	m <sub>2</sub> /g <sub>PGM</sub>	%变化	A/mg <sub>PGM</sub>	%变化	伏	变化
比较例 A	无	0	16.1	-39.5	0.35	-61.6	0.892	-0.037
实施例 2	顶层	2.0	10.8	-12.4	0.16	-37.5	0.881	-0.025
实施例 5	双层	5.4	8.2	-34.4	0.12	-42.5	0.878	-0.032

[0119] 实施例5

[0120] 如实施例1至4所述制备和评估实施例5,不同之处在于在沉积Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>期间将Au金属掺入合金中。

[0121] 沉积第一“ST”Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>层,其具有约1nm的平面等效厚度,Au层沉积到其上。Au平面等效厚度为约0.08nm。该沉积过程重复135次,直到达到约0.10mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>的面积Pt负载。

[0122] 负载和组成信息在上面的表1中提供。初始调节后的催化剂质量活性、比面积和H<sub>2</sub>/空气性能报告在上面的表2中,并且在图3A、图3B、图3C、图3D和图3E中示出。在测试的30,000个AST循环后,比面积、质量活性和H<sub>2</sub>/空气性能的变化列于上面的表3中。

[0123] 比较例A

[0124] 如实施例1所述制备和评价比较例A,不同之处在于没有Au掺入催化剂中。

[0125] 负载和组成信息在上面的表1中提供。初始调节后的催化剂比面积、质量活性和H<sub>2</sub>/空气性能报告在上面的表2中,并且在图3A、图3B、图3C、图3D和图3E中示出。在测试的30,000个AST循环后,比面积、质量活性和H<sub>2</sub>/空气性能的变化列于上面的表3中。

[0126] 比较例B

[0127] 如比较例A所述制备和评估比较例B,不同之处在于,在电催化剂沉积期间,Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>负载和层平面等效厚度不同并且其未在AST耐久性测试下进行评估。沉积三层Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>,每层具有约52nm的平面等效厚度,导致Pt面积负载为约0.125mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>。

[0128] 负载和组成信息在下面的表4中提供。

[0129] 表4

[0130]

实施例	PtNi 沉积	Au 结合	负载(mg/cm <sup>2</sup> )				成分 (at. %)			Pt:Au 重量比
			Pt	Ni	Au	PGM	Pt	Ni	Au	
比较例 B	ST	无	0.125	0.088	0.000	0.125	29.9	70.1	0.0	无界的
实施例 6	ST	顶层	0.125	0.088	0.0005	0.126	29.9	70.0	0.1	250
实施例 7	ST	顶层	0.125	0.088	0.0010	0.126	29.9	69.9	0.2	125
实施例 8	ST	顶层	0.125	0.088	0.0014	0.126	29.8	69.8	0.3	86.8
实施例 9	ST	顶层	0.125	0.088	0.0019	0.127	29.8	69.7	0.5	64.4
实施例 10	ST	顶层	0.125	0.088	0.0039	0.129	29.7	69.4	0.9	32.4

[0131] 初始调节后的催化剂比面积、质量活性和H<sub>2</sub>/空气性能报告于下面的表5中。

[0132] 表5

[0133]

实施例	Au 结合	Au 含量 at. %	比面积		ORR 质量活性		H <sub>2</sub> /空气 性能 伏
			m <sub>2</sub> /g <sub>Pt</sub>	m <sub>2</sub> /g <sub>Pt</sub>	A/mg <sub>Pt</sub>	A/mg <sub>Pt</sub>	
比较例 B	无	0.0	13.4	13.4	0.39	0.39	0.903
实施例 6	顶层	0.1	14.2	14.1	0.32	0.32	0.901
实施例 7	顶层	0.2	13.8	13.6	0.35	0.35	0.894
实施例 8	顶层	0.3	13.9	13.7	0.34	0.33	0.901
实施例 9	顶层	0.5	13.7	13.3	0.36	0.35	0.893
实施例 10	双层	0.9	13.4	13.4	0.39	0.39	0.903

[0134] 实施例6至10

[0135] 如比较例B所述制备和评估实施例6至10,不同之处在于,在沉积Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>之后将Au沉积在表面上,用电子束涂布机沉积Au,并且在电子束涂布机内测定Au负载。

[0136] 对于实施例6,通过使用电子束涂布机设备(以型号MK-50购自加利福尼亚州弗里蒙特的CHA Industries)将Au层涂覆到上面制备的NSTF催化剂上。一个行星旋转器安装有NSTF催化剂作为基底,在真空下在系统内旋转,设有270度电子束加热Au源至其升华点。当Au升华时,采用石英晶体监视器(以商品名“INFICON”购自加利福尼亚州弗里蒙特的CHA Industries,型号为6000)实时监视Au的沉积量和沉积速度。一旦NSTF催化剂上的Au沉积载量达到0.5microgram/cm<sup>2</sup>,终止向电子束传输功率,并结束沉积。将系统进行通风并且将所述基底除去。如实施例6所述制备实施例7、实施例8、实施例9和实施例10,但是Au负载分别为1.0微克/cm<sup>2</sup>、1.4微克/cm<sup>2</sup>、1.9微克/cm<sup>2</sup>和3.9微克/cm<sup>2</sup>。

[0137] 实施例6、实施例7、实施例8、实施例9和实施例10的Au含量分别为0.1at.%、0.2at.%、0.3at.%、0.5at.%和0.9at.%。实施例6、实施例7、实施例8、实施例9和实施例10的Au层平面等效厚度分别为0.26nm、0.52nm、0.75nm、1.0nm和2.0nm。实施例6、实施例7、实施例8、实施例9和实施例10的Pt与Au重量比分别为250:1、125:1、86.8:1、64.4:1和32.4:1。

[0138] 负载和组成信息在上面的表4中提供。初始调节后的催化剂比面积、质量活性和H<sub>2</sub>/空气性能报告于上面的表5中。

[0139] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本公开的可预知的变型和更改对本领域的技术人员来说将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了说明目的所示出的实施方案。

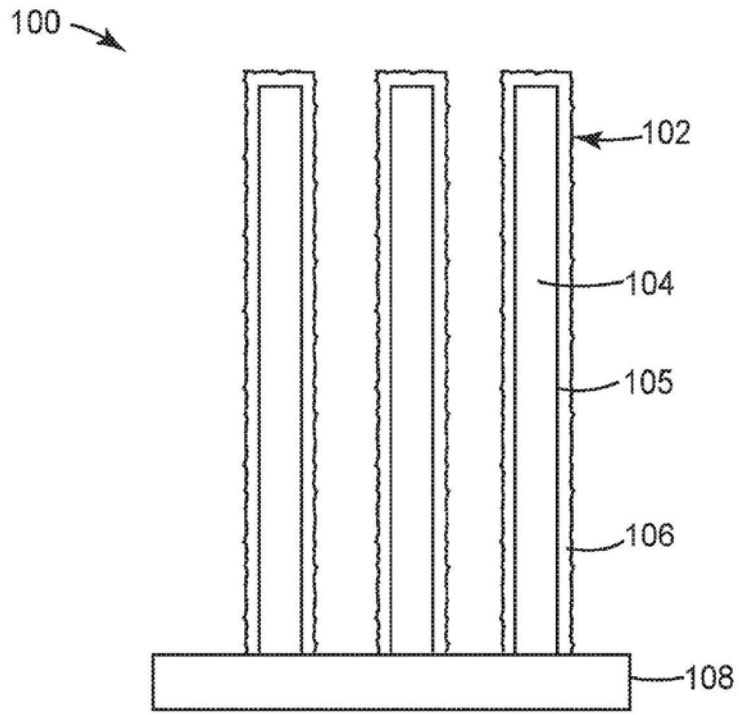


图1

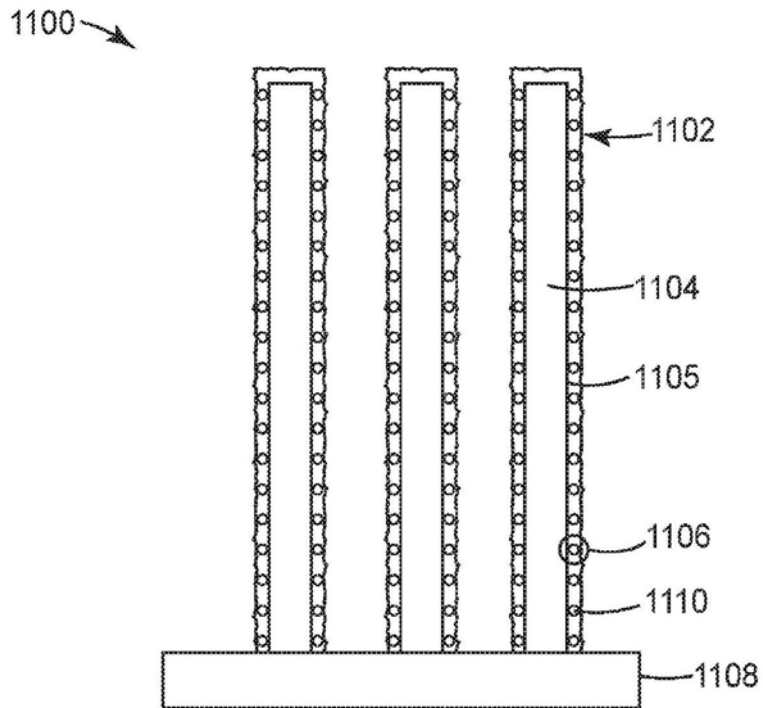


图1A

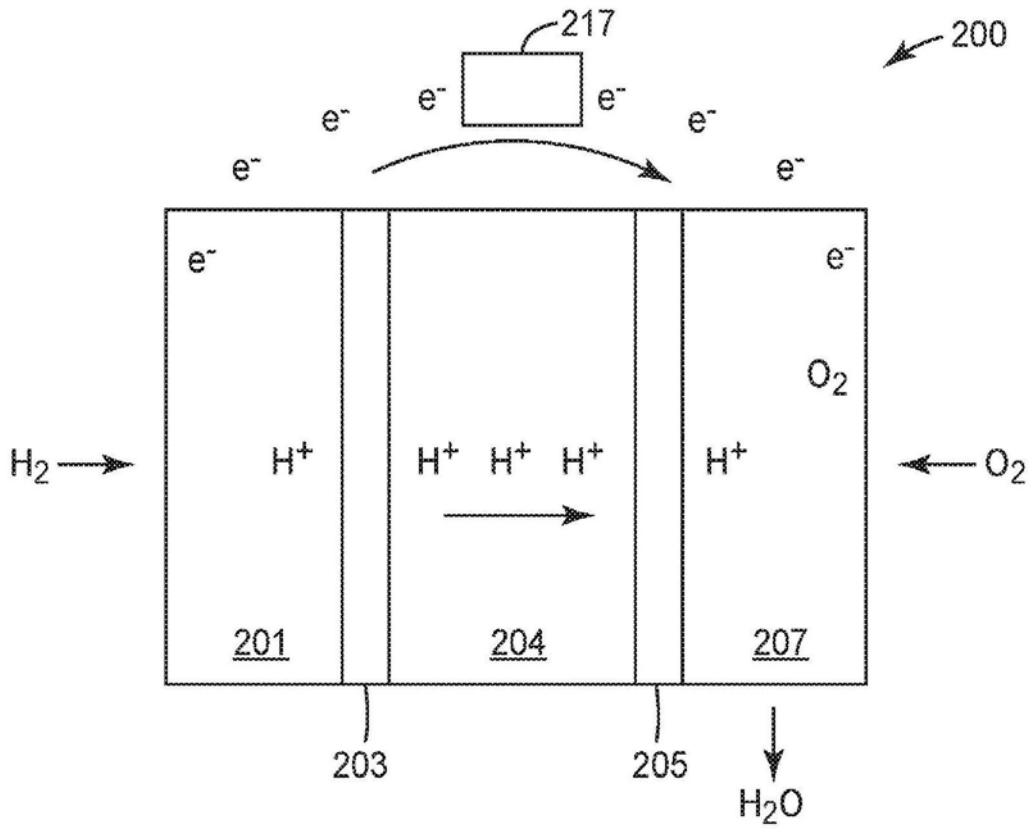


图2

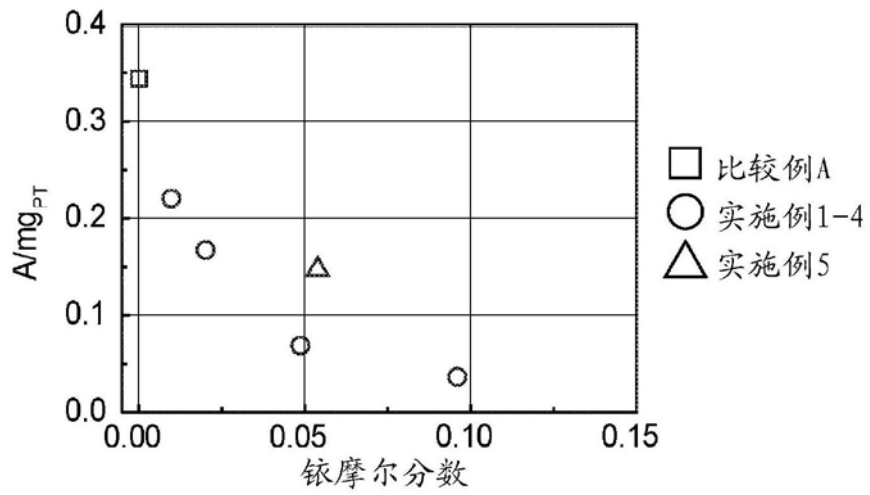


图3A

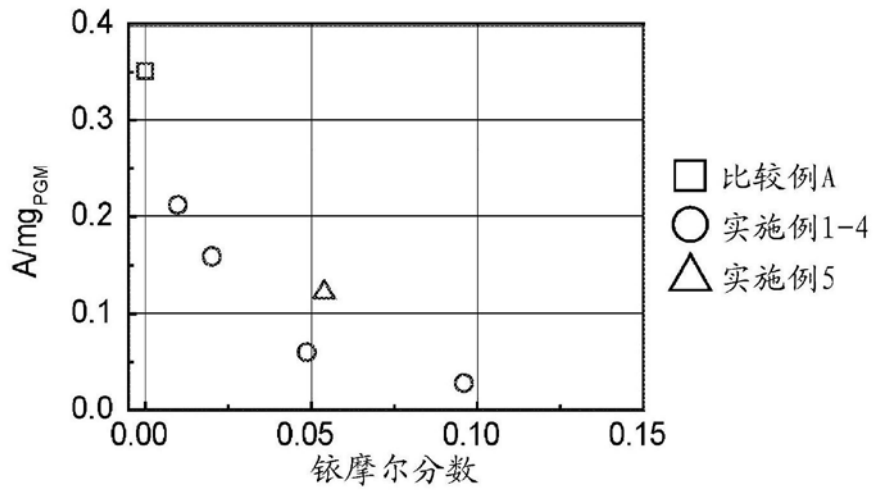


图3B

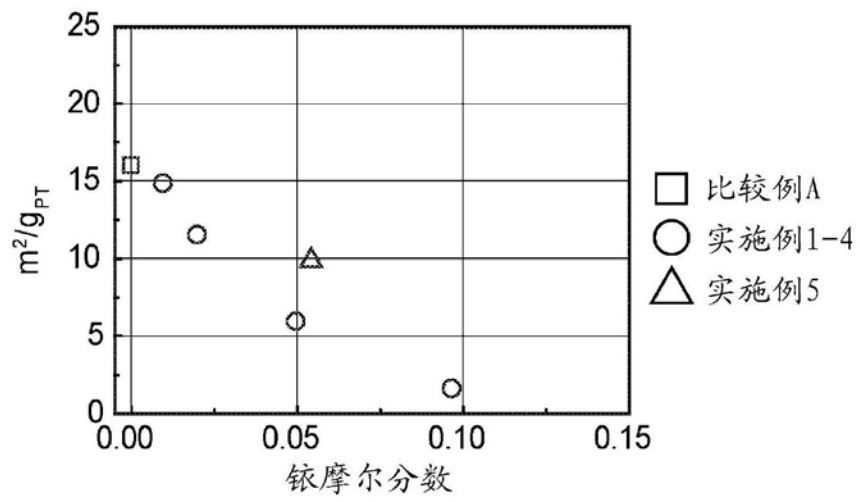


图3C

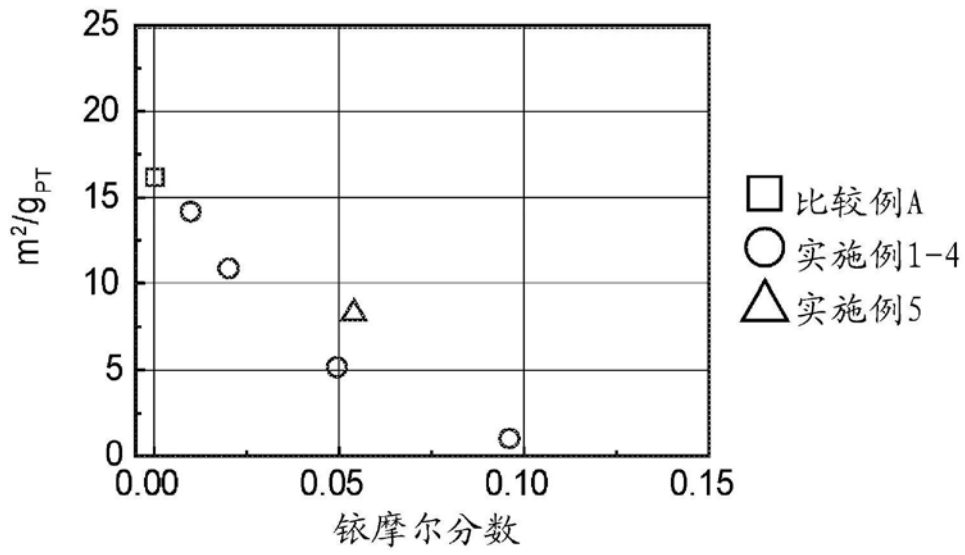


图3D

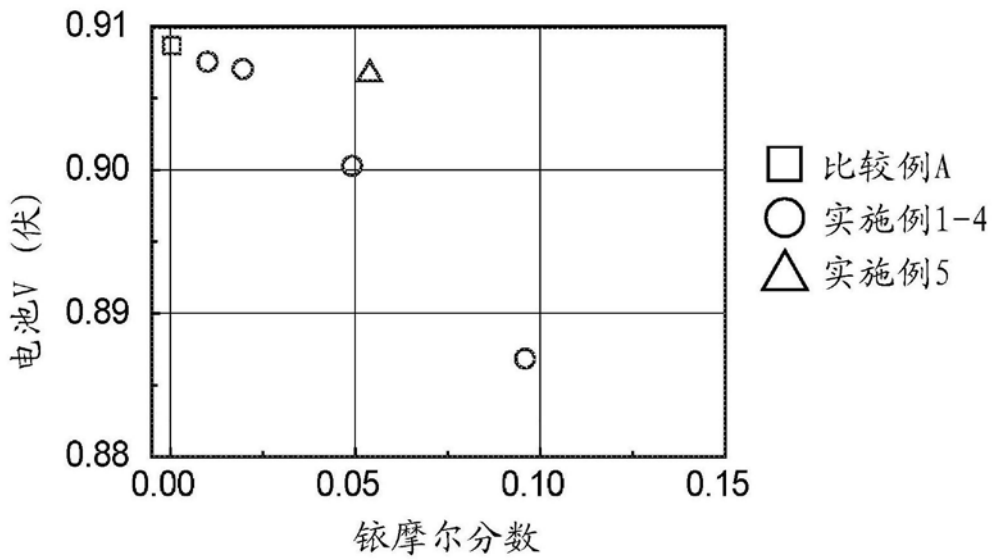


图3E