

(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2019-534148  
(P2019-534148A)

(43) 公表日 令和1年11月28日(2019.11.28)

(51) Int.Cl.

<b>B01J 23/89</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>B01J 37/02</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>B01J 37/08</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>H01M 8/10</b>	<b>(2016.01)</b>
<b>H01M 4/90</b>	<b>(2006.01)</b>

F 1

B01J	23/89
B01J	37/02
B01J	37/08
H01M	8/10
H01M	4/90

M	4 G 1 6 9
301P	5 H 0 1 8
	5 H 1 2 6
101	
B	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-522524 (P2019-522524)
(86) (22) 出願日	平成29年10月11日 (2017.10.11)
(85) 翻訳文提出日	令和1年6月25日 (2019.6.25)
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/056094
(87) 国際公開番号	W02018/080791
(87) 国際公開日	平成30年5月3日 (2018.5.3)
(31) 優先権主張番号	62/413,153
(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)

(71) 出願人	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 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人	100107456 弁理士 池田 成人
(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(74) 代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】燃料電池用PT-Ni-Ir触媒

## (57) 【要約】

式  $Pt_xNi_yIr_z$  を有する触媒材料(106)によって少なくとも部分的に被覆された外表面(105)を有するマイクロ構造化ウィスラー(104)を含むナノ構造化要素(102)を含む触媒(100)であって、 $x$ は26.6~47.8の範囲内であり、 $y$ は4.8~7.7の範囲内であり、 $z$ は1~11.4の範囲内である、触媒(100)。本明細書で説明される触媒は、例えば、燃料電池膜電極接合体において有用である。

【選択図】なし

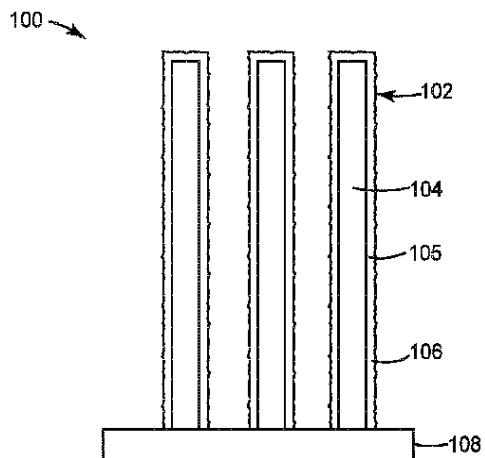


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式  $Pt_xNi_yIr_z$  を有する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ウィスカーを含むナノ構造化要素を含む触媒であって、 $x$  は 2 . 6 ~ 4 . 7 . 8 の範囲内であり、 $y$  は 4 . 8 . 7 ~ 7 . 0 の範囲内であり、 $z$  は 1 ~ 1 . 4 の範囲内である、触媒。

## 【請求項 2】

$x$  が 2 . 6 ~ 4 . 7 . 6 の範囲内、 $y$  が 4 . 8 . 7 ~ 6 . 9 . 3 の範囲内、 $z$  が 1 ~ 1 . 4 の範囲内である、請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 3】

前記触媒材料が、白金及びニッケルを含む層と、前記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含む、請求項 1 又は 2 に記載の触媒。

## 【請求項 4】

各々の層が、最高で 25 nm の平面等価厚をそれぞれ独立して有する、請求項 3 に記載の触媒。

## 【請求項 5】

前記触媒材料が、白金及びニッケルを含む交互層と、イリジウムを含む層とを含む、請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 6】

各々の層が、最高で 25 nm の平面等価厚をそれぞれ独立して有する、請求項 5 に記載の触媒。

## 【請求項 7】

前記触媒材料が、白金を含む層と、前記白金を含む層上のニッケルを含む層と、前記ニッケルを含む層上のイリジウムを含む層とを含む、請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 8】

前記触媒材料が、ニッケルを含む層と、前記ニッケルを含む層上の白金を含む層と、前記白金を含む層上のイリジウムを含む層とを含む、請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 9】

露出したイリジウム表面層を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 10】

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 ~ 9 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の触媒を含む、燃料電池膜電極接合体。

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の触媒をアニーリングすることを含む方法。

## 【請求項 13】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の触媒の製造方法であって、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、製造方法。

## 【請求項 14】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の触媒の製造方法であって、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、製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【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日に出願された米国仮特許出願第 6 2 / 4 1 3 1 5 3

10

20

30

40

50

号の利益を主張するものであり、その米国仮特許出願の開示は、その全体で本明細書に参照により組み込まれている。

### 【0002】

#### [背景技術]

燃料電池は、燃料の電気化学的酸化、及び、酸化剤の還元によって電気を生み出す。燃料電池は、一般的に、電解質の型、並びに、燃料及び酸化剤反応物の型により分類される。1つの型の燃料電池は、電解質が、ポリマーのイオン伝導体であり、反応物が、水素燃料、及び、酸化剤としての酸素である、ポリマー電解質膜燃料電池 (polymer electrolyte membrane fuel cell、PEMFC) である。酸素は、周囲空気から提供されることが多い。

10

### 【0003】

PEMFCは、典型的には、PEMFC性能を改善する、水素酸化反応 (hydrogen oxidation reaction、HOR) 及び酸素還元反応 (oxygen reduction reaction、ORR) の反応速度を改善するための電極触媒 (electrocatalyst) の使用を要する。PEMFC電極触媒は、相対的に高価な貴金属である白金を含むことが多い。コストを最小化するために、PEMFCデバイス内の白金含有量を最小化することが、典型的には望ましい。しかしながら、十分な白金含有量が、十分な触媒活性及びPEMFCデバイス性能を提供するためには必要とされる。しかるがゆえに、単位触媒質量当たりの触媒活性 (質量活性) を増大することの所望が存する。質量活性を増大するための2つの一般的な手法、すなわち、単位触媒表面積当たりの触媒活性 (比活性) を増大すること、及び、触媒質量当たりの触媒表面積 (比表面積又は比面積) を増大することが存する。HOR及びORRは、触媒表面上で発生し、そのため、比表面積及び/又は比活性を増大することは、所望される絶対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。

20

### 【0004】

比面積を最大化するために、PEMFC電極触媒は、担体材料上のナノメートルスケール薄フィルム又は粒子の形態でのものであることが多い。ナノ粒子PEMFC電極触媒に対する例示的な担体材料はカーボンブラックであり、薄フィルム電極触媒に対する例示的な担体材料はウイスカーである。

30

### 【0005】

比活性を増大するために、PEMFC Pt ORR電極触媒は、更には、コバルト又はニッケルなどの所定の遷移金属を含むことが多い。理論により束縛されることなく、Pt格子内への所定の遷移金属の取り込みは、触媒表面でのPt原子の収縮を誘導すると考えられ、その収縮は、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/又は傍観者種の結合エネルギーの修正により運動反応速度を増大する。

### 【0006】

PEMFC電極触媒は、他の貴金属を取り込んでもよい。例えば、HOR PEMFC Pt電極触媒は、知られている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され得る。HOR及びORR PEMFC電極触媒は、更には、酸素発生反応 (oxygen evolution reaction、OER) に対する改善される活性を促進するために、イリジウムを取り込むことがある。改善されるOER活性は、燃料の欠乏時の、並びに、PEMFCシステム起動及びシャットダウン中の、不慮の動作のもとでのPEMFCの耐久性を改善することができる。しかしながら、PEMFC ORR電極触媒内へのイリジウムの取り込みは、減少される質量活性、及び、より高い触媒コストを結果的に生じさせることがある。イリジウムは、白金より相対的に低い、ORRに対する比活性を有し、潜在的の可能性として、減少される質量活性を結果的に生じさせる。イリジウムは、更には貴金属であり、以て、その取り込みは、コストを増大することがある。しかるがゆえに、PEMFC ORR電極触媒内に取り込まれるイリジウムの量は、改善されるOER活性、及び、減少されるORR活性を釣り合わせるべきものである。

40

### 【0007】

50

PEMFC電極触媒は、異なる構造的及び組成的形態を有し得る。構造的及び組成的形態は、電極触媒堆積方法及びアニーリング方法でのバリエーションなど、電極触媒製作中の特定の処理方法によって修整されることが多い。PEMFC電極触媒は、組成的に均質であり、組成的に層状であり得るものであり、又は、電極触媒の全体を通して組成勾配を含み得る。電極触媒の中の組成プロファイルの修整は、電極触媒の活性及び耐久性を改善することができる。PEMFC電極触媒粒子又はナノメートルスケールフィルムは、実質的に平滑な表面を有し得る、又は、原子若しくはナノメートルスケール粗さを有し得る。PEMFC電極触媒は、構造的に均質であり得るものであり、又は、ナノメートルスケール細孔及び固体触媒リガメントから構成されてナノ多孔質であり得る。

## 【0008】

10

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、以て、コストを低減することができる。ナノ多孔質触媒は、多数の相互接続され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容積測定数密度に依存する。表面積は、ナノスケールリガメント直径が減少し、容積測定数密度が増大する際に増大することが期待される。

## 【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%Pt及び70原子%Niを伴うPtNi合金などの、遷移金属リッチPt合金前駆体の脱合金化によるものである。脱合金化中、前駆体は、遷移金属が溶解される状況に暴露され、表面Ptは、表面下の遷移金属の露出、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とするのに十分な移動性を有する。ナノ細孔を形成するための脱合金化は、酸への暴露などの自由腐食手法によって、又は、繰り返される電気化学的酸化及び還元サイクルへの暴露によって誘導され得る。電極触媒ナノ細孔形成は、PEMFCの中の電気化学的動作中に自発的に発生することがあり、又は、PEMFC動作より前のex-situ処理によって発生することがある。

20

## 【0010】

PEMFCデバイスでは、電極触媒は、構造的及び組成的变化を誘導する様々な劣化機構に起因して、性能を経時的に失うことがある。そのような性能損失は、そのようなシステムの実用的な寿命を短縮することがある。電極触媒劣化は、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発生することがある。電極触媒比活性は、例えば、電極触媒合金元素の溶解に起因して失われることがある。非多孔質ナノ粒子及びナノスケール薄フィルムは、例えば、Pt溶解、粒子焼結、及び、表面粗さの損失に起因して、表面積を失うことがある。ナノ多孔質電極触媒は、加えて、例えば、増大されるナノスケールリガメント直径、及び、減少されるナノスケールリガメント密度に起因して、表面積を失うことがある。

30

## 【0011】

上記で論考された問題点のうちの1つ以上に対処するものを含む、そのような触媒を含む追加的な電極触媒及びシステムが所望される。

## 【0012】

40

## [発明の概要]

1つの態様では、本開示は、式  $Pt_x Ni_y Ir_z$  を有する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ウィスカー (microstructured whisker) を含むナノ構造化要素 (nanostructured element) を含む触媒であって、xは26.6～47.8の範囲内であり、yは48.7～70の範囲内であり、zは1～11.4の範囲内である（一部の実施形態では、xは26.6～47.6の範囲内であり、yは48.7～69.3の範囲内であり、zは1～11.4の範囲内であり、xは26.6～30の範囲内であり、yは17～62の範囲内であり、zは1～11.4の範囲内であり、又は更には、xは47.6～47.8の範囲内であり、yは48.7～52.2の範囲内であり、zは0～3.7の範囲内であり、又は更には、1つの例示的な実施形態では、xは28.1であり、yは64.9であり、zは7.0である）、触媒を提供する。一部の実

50

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。

【0013】

一部の実施形態では、白金及びニッケルを含む少なくとも一部の層が、少なくとも1つの層からニッケルを除去するために脱合金化されている。一部の実施形態では、ニッケルが除去された、1nm～10nmの範囲内の（一部の実施形態では、2nm～8nm、又は更には、3nm～7nmの範囲内の）直径を伴う細孔が存する。

【0014】

一部の実施形態では、本明細書で説明される触媒はアニーリングされている。

【0015】

驚くべきことに、本出願人は、PtNi触媒へのイリジウムの添加が、加速電極触媒エージングの後の、質量活性、比面積、及び/又は性能の保持特性を実質的に改善することができるということを発見した。イリジウムは、取り込まれたのが触媒のバルク内にあるか、それとも触媒の表面であるかに関わらず、触媒内に取り込まれたのがアニーリングの前であるか、それとも後であるかに関わらず、及び、触媒内に、又は触媒の表面で取り込まれたのが、ナノ多孔性が脱合金化によって形成された前であるか、それとも後であるかに関わらず、耐久性を改善することが観察された。

10

【0016】

本明細書で説明される触媒は、例えば、燃料電池膜電極接合体において有用である。

【図面の簡単な説明】

20

【0017】

【図1】本明細書で説明される例示的な触媒の側面図である。

【図2】例示的な燃料電池の概略図である。

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

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

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

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

30

【図3E】実施例1～8及び比較例A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に対する、白金含有量に対して正規化された、耐久性試験の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に対する、白金含有量に対して正規化された、耐久性試験の後の電極触媒表面積の変化のプロットである。

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

【図5A】225,000Xでの比較例Bの透過電子顕微鏡写真(transmission electron micrograph、TEM)である。

40

【図5B】比較例Bのエネルギー分散分光法(energy dispersive spectroscopy、EDS)元素組成マップのセットである。

【図6A】225,000Xでの比較例Cの透過電子顕微鏡写真である。

【図6B】比較例Cのエネルギー分散分光法元素組成マップのセットである。

【図7A】225,000Xでの実施例9の透過電子顕微鏡写真である。

【図7B】実施例9のエネルギー分散分光法元素組成マップのセットである。

【図8A】元素質量パーセントとして表現される、触媒されるウィスカーレの全体の厚さを通して取られた、比較例Bの線形組成プロファイルである。

【図8B】元素モル分率として表現される、触媒されるウィスカーレの全体の厚さを通して取られた、比較例Bの線形組成プロファイルである。

【図8C】元素質量パーセントとして表現される、触媒されるウィスカーレの全体の厚さを

50

通して取られた、比較例 C の線形組成プロファイルである。

【図 8 D】元素モル分率として表現される、触媒されるウィスカーの全体の厚さを通して取られた、比較例 C の線形組成プロファイルである。

【図 8 E】元素質量パーセントとして表現される、触媒されるウィスカーの全体の厚さを通して取られた、実施例 9 の線形組成プロファイルである。

【図 8 F】元素モル分率として表現される、触媒されるウィスカーの全体の厚さを通して取られた、実施例 9 の線形組成プロファイルである。

【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 10 A】耐久性試験の前及び後で測定される、比較例 B の燃料電池性能曲線のセットである。

【図 10 B】耐久性試験の前及び後で測定される、比較例 C の燃料電池性能曲線のセットである。

【図 10 C】耐久性試験の前及び後で測定される、実施例 9 の燃料電池性能曲線のセットである。

【図 11 A】耐久性試験の前及び後で測定される、比較例 D の燃料電池性能曲線のセットである。

【図 11 B】耐久性試験の前及び後で測定される、実施例 10 の燃料電池性能曲線のセットである。

【図 11 C】耐久性試験の前及び後で測定される、実施例 11 の燃料電池性能曲線のセットである。

### 【0018】

#### [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、本明細書で説明される例示的な触媒 100 は、式  $Pt_x Ni_y Ir_z$  を有する触媒材料 106 によって少なくとも部分的に被覆された外表面 105 を有するマイクロ構造化ウィスカー 104 を伴うナノ構造化要素 102 を有し、x は 26.6 ~ 47.8 の範囲内であり、y は 48.7 ~ 70 の範囲内であり、z は 1 ~ 11.4 の範囲内である（一部の実施形態では、x は 26.6 ~ 47.6 の範囲内であり、y は 48.7 ~ 69.3 の範囲内であり、z は 1 ~ 11.4 の範囲内であり、x は 26.6 ~ 30 の範囲内であり、y は 17 ~ 62 の範囲内であり、z は 1 ~ 11.4 の範囲内であり、又は更には、x は 47.6 ~ 47.8 の範囲内であり、y は 48.7 ~ 52.2 の範囲内であり、z は 0 ~ 3.7 の範囲内であり、又は更には、1 つの例示的な実施形態では、x は 28.1 であり、y は 64.9 であり、z は 7.0 である）。

### 【0019】

適したウィスカーは、米国特許第 4,812,352 号 (Debe)、第 5,039,561 号 (Debe)、第 5,338,430 号 (Parsonage et al.)、第 6,136,412 号 (Spiewak et al.)、及び第 7,419,741 号 (Vernstrom et al.) で説明されているものを含む、当技術分野で知られている技法により準備され得るものであり、それらの文献の開示は、参照により本明細書に組み込まれている。一般的に、ナノ構造化ウィスカーは、例えば、基材（例えば、マイクロ構造化触媒転写ポリマーシート）上に、有機又は無機材料の層を（例えば、昇華により）真空堆積させ、次いで、ペリレンレッド堆積の事例では、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ィスカーへと変換することにより準備され得る。典型的には、真空堆積工程は、約 10<sup>-3</sup> トル又は 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(ジカルボキシミド)）の熱昇華及び真空アニーリングにより製造される。有機ナノ構造化層の製造方法は、例えば、Materials Science and Engineering, A 158 (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 ~ 50

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. 211~16; 並びに、米国特許第4,340,276号(Maffitt et al.)及び第4,568,598号(Bilkadi et al.)で報告されており、それらの文献の開示は、参照により本明細書に組み込まれている。カーボンナノチューブアレイを使用する触媒層の特質は、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質は、例えば、米国特許出願公開第2004/0048466(A1)号(Gore et al.)で報告されている。

#### 【0020】

真空堆積は、任意の適した装置で実行され得る(例えば、米国特許第5,338,430号(Parsonage et al.)、第5,879,827号(Debe et al.)、第5,879,828号(Debe et al.)、第6,040,077号(Debe et al.)、及び第6,319,293号(Debe et al.)、並びに、米国特許出願公開第2002/0004453(A1)号(Haugen et al.)が参照され、それらの文献の開示は、参照により本明細書に組み込まれている。)1つの例示的な装置が、米国特許第5,338,430号(Parsonage et al.)の図4Aで概略的に図示され、付随するテキストで論考されており、そこでは、基材がドラム上に装着され、そのドラムは、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又は蒸発源の上方で回転させられることが、ウィスカーを形成するためにこの有機前駆体をアニーリングするより前に行われる。

#### 【0021】

典型的には、堆積させられるペリレンレッド顔料の公称厚は、約50nm~500nmの範囲内である。典型的には、ウィスカーは、20nm~60nmの範囲内の平均断面寸法、及び、0.3マイクロメートル~3マイクロメートルの範囲内の平均長さを有する。

#### 【0022】

一部の実施形態では、ウィスカーはバッキングに取り付けられる。例示的なバッキングとしては、ポリイミド、ナイロン、金属箔、又は、最高で300の熱アニーリング温度に耐えることができる他の材料が挙げられる。一部の実施形態では、バッキングは、25マイクロメートル~125マイクロメートルの範囲内の平均厚を有する。

#### 【0023】

一部の実施形態では、バッキングは、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。一部の実施形態では、マイクロ構造は、ウィスカーの平均サイズの少なくとも3倍(一部の実施形態では、少なくとも4倍、5倍、10倍以上)の、実質的に一様に形状設定されサイズ設定され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字状の溝部及び頂部(例えば、米国特許第6,136,412号(Spiewak et al.)が参照され、その文献の開示は参照により本明細書に組み込まれている)、又は、角錐(例えば、米国特許第7,901,829号(Debe et al.)が参照され、その文献の開示は参照により本明細書に組み込まれている)であり得る。一部の実施形態では、31個ごとのV溝部頂部が、両側のものより25%、又は50%、又は更には100%丈長であるなどの、周期的な方式で、マイクロ構造特徴部の、ある程度の割合が、マイクロ構造化頂部の平均又は大部分より上に延びていた。一部の実施形態では

10

20

30

40

50

、マイクロ構造化頂部の大部分より上に延びる、特徴部のこの割合は、最高で 10 % (一部の実施形態では、最高で 3 %、2 %、又は更には、最高で 1 %) であり得る。時折より丈長のマイクロ構造特徴部の使用は、被覆された基材がロールツーロール被覆作業でローラの表面の上方を移動するとき、一様により小さいマイクロ構造頂部を保護することを助けることができる。より小さいマイクロ構造の頂部ではなく、時折より丈長の特徴部がローラの表面に触れ、そのため、ナノ構造化材料又はウイスカー材料のうち、基材が被覆プロセスを通じて移動する際に、搔き取られるか又は他の形で乱される公算が大きいものは、はるかに少ない。一部の実施形態では、マイクロ構造特徴部は、実質的には、膜電極接合体を製造するにあたり触媒が転写されることになる膜の厚さの半分より小さい。このことは、触媒転写プロセス中に、より丈長のマイクロ構造特徴部が、それらの特徴部が膜の反対の側で電極と重なり合うことがある場合に、膜を貫通しないようにするためである。一部の実施形態では、最も丈長のマイクロ構造特徴部は、膜厚の 1 / 3 又は 1 / 4 未満である。最も薄いイオン交換膜 (例えば、厚さで約 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丈長であるマイクロ構造化特徴部を伴う基材を有することが望ましいことがある。V 字状の、又は他のマイクロ構造化特徴部の側部の急峻さ、すなわち、隣接する特徴部同士の間の夾角は、一部の実施形態では、積層転写プロセス中の触媒転写においての容易さのために、及び、基材バッキングの平面的な幾何学的表面に関して、2 の平方根 (1.414) 倍のマイクロ構造化層の表面積から生じる電極の表面積の増加を生むために、90° の程度であるのが望ましいことがある。

10

20

30

40

#### 【0024】

一部の実施形態では、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含む。

#### 【0025】

一部の実施形態では、白金及びニッケルを含む層は、0.4 nm ~ 70 nm の範囲内の (一部の実施形態では、0.4 nm ~ 10 nm、0.4 nm ~ 5 nm、1 nm ~ 25 nm、又は更には、1 nm ~ 10 nm の範囲内の) 平面等価厚 (planar equivalent thickness) を有し、イリジウムを含む層は、0.01 nm ~ 20 nm の範囲内の (一部の実施形態では、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 の範囲内の) 平面等価厚 (すなわち、実質的に平坦な、平面的な基材上に堆積させられる場合の厚さ) を有する。一部の実施形態では、白金及びニッケルを集合的に含む層は、最高で 600 nm の (一部の実施形態では、最高で 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、最高で 2 つの単層 (例えば、0.4 nm) の、一部の実施形態では、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 の範囲内の) 平面等価厚を有し、イリジウムを含む層は、最高で 50 nm の (一部の実施形態では、最高で 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) の、一部の実施形態では、0.01 nm ~ 50 nm、1 nm ~ 50 nm、5 nm ~ 40 nm、又は更には、5 nm ~ 35 nm の範囲内の) 平面等価厚を有する。

#### 【0026】

一部の実施形態では、触媒材料は、白金及びニッケルを含む交互層と、イリジウムを含む層とを (すなわち、白金及びニッケルを含む層と、イリジウムを含む層と、白金及びニッケルを含む層と、イリジウムを含む層と、等々を) 含む。一部の実施形態では、少なくとも 2、3、4、5、10、15、20、25、50、75、100、150、200、250 個の、又は更には、少なくとも 275 個のセットの交互層である。

#### 【0027】

50

個々の堆積させられる触媒層の厚さは、例えば、層の面触媒担持量、及び触媒密度に依存し得る。例えば、平面的な基材上に堆積させられる、 $\text{cm}^2$  の平面面積当たり 10 マイクログラムの Pt、及び、 $21.45 \text{ g/cm}^3$  の密度による、Pt の単一層の厚さは、 $4.7 \text{ nm}$  と算出され、同じ面積担持量による Ni 層の厚さは、 $11.2 \text{ nm}$  である。

【0028】

一部の実施形態では、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含む。一部の実施形態では、触媒材料は、ニッケルを含む層と、ニッケルを含む層上の白金を含む層と、白金を含む層上のイリジウムを含む層とを含む。一部の実施形態では、触媒材料は、白金、ニッケル、及びイリジウムの、順次繰り返す個々の層を含む。一部の実施形態では、少なくとも 2、3、4、5、10、15、20、25、50、75、100、150、200、250 個の、又は更には、少なくとも 275 個のセットの繰り返す層である。

10

【0029】

一部の実施形態では、触媒材料は、露出したイリジウム表面層を有する。

【0030】

一部の実施形態では、各々の層は、最高で  $100 \text{ nm}$  の（一部の実施形態では、最高で  $50 \text{ nm}$ 、 $20 \text{ nm}$ 、 $15 \text{ nm}$ 、 $10 \text{ nm}$ 、 $5 \text{ nm}$ 、 $4 \text{ nm}$ 、 $3 \text{ nm}$ 、 $2 \text{ nm}$ 、 $1 \text{ nm}$ 、单層（例えば、 $0.2 \text{ nm}$ ）、又は更には、最高で单層未満（例えば、 $0.01 \text{ nm}$ ）の、一部の実施形態では、 $0.01 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 、 $0.01 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ 、 $0.1 \text{ nm} \sim 15 \text{ nm}$ 、 $0.1 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ 、又は更には、 $1 \text{ nm} \sim 5 \text{ nm}$  の範囲内の）平面等価厚をそれぞれ独立して有する。

20

【0031】

一般的に、触媒は、当技術分野で知られている技法により堆積させられ得る。例示的な堆積技法としては、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、分子線エピタキシー、熱物理蒸着、エレクトロスプレーイオン化による真空堆積、及びパルスレーザ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。追加的な一般的な詳細は、例えば、米国特許第 5,879,827 号 (Debe et al.)、第 6,040,077 号 (Debe et al.)、及び第 7,419,741 号 (Vernstrom et al.) で見出され得るものであり、それらの文献の開示は、参照により本明細書に組み込まれている。熱物理蒸着法は、（例えば、抵抗加熱、電子ビーム銃、又はレーザによる）適した昇温を使用して、ターゲット（原料材料）を蒸気状態へと融解又は昇華させ、その蒸気状態のものが、真空空間を通過させられ、次いでその熱物理蒸着法は、この蒸発させられた形態のものを基材表面上に凝縮させる。熱物理蒸着機器は、例えば、それぞれ、「METAL EVAPORATOR (ME-SERIES)」又は「ORGANIC MOLECULAR EVAPORATOR (DE-SERIES)」という商品名で、德国ドレスデンの Creaphys GmbH から、金属蒸発器として、又は有機分子蒸発器として入手可能なものを含めて、当技術分野で知られており、別の例の有機材料蒸発器は、「ORGANIC MATERIALS EVAPORATOR (ORMA-SERIES)」という商品名で、英国オックスフォードシャーの Mantis Deposition LTD から入手可能である。複数個の交互層を含む触媒材料は、例えば、複数個のターゲットからスパッタリングされ得る（例えば、Pt が第 1 のターゲットからスパッタリングされ、Ni が第 2 のターゲットからスパッタリングされ、Ir が、第 3 のものから、又は、2 つ以上の元素（例えば、Pt 及び Ni）を含むターゲットからである）。触媒被覆が、單一ターゲットによって行われる場合、触媒被覆の凝縮の熱が、下方にある触媒、該当する際の Pt、Ni、又は Ir 原子、及び基材表面を加熱することを、これらの原子が、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のに充分な表面移動性をもたらすのに十分に行うように、被覆層が、單一の工程で、ガス分配層、ガス分散層、触媒転写層、又は膜上に付与されるということが望ましいことがある。あるいは、例えば、基材は更には、この原子移動性を促進するために、熱い様態で準備され得る、又は加熱され得る。一部の実施形態では、スパッタリ

30

40

50

ングは、アルゴンを含む雰囲気中で、少なくとも部分的に遂行される。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又は反応性ランディングにより堆積させられ得る。質量選別されたイオンのソフトランディングは、有機配位子を完備した触媒活性金属錯体を、この気相から不活性表面上に移転させるために使用される。この方法は、固定された活性部位を伴う材料を調製するために使用され得るものであり、かくして、周囲条件、又は、伝統的な真空条件のいずれかのもとで、高度に制御された様式で、表面の分子設計を達成することができる。追加的な詳細に関しては、例えば、Johnson et al., *Anal. Chem.*, 2010, 82, pp. 5718~5727、及び、Johnson et al., *Chemistry: A European Journal*, 2010, 16, pp. 14433~14438が参照され、それらの文献の開示は、参照により本明細書に組み込まれている。  
10

#### 【0032】

一部の実施形態では、白金のイリジウムに対する重量比は、1:1~50:1の範囲内（一部の実施形態では、2:1~40:1の範囲内）である。

#### 【0033】

一部の実施形態では、本明細書で説明される触媒の製造方法は、白金及びニッケルを含むターゲット（例えば、Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>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。一部の実施形態では、白金及びニッケルを含む層は、0.4nm~580nmの範囲内（一部の実施形態では、0.4nm~72nmの範囲内の）平面等価厚を有し、イリジウムを含む層は、0.01nm~32nmの範囲内（一部の実施形態では、0.01nm~16nmの範囲、又は更には、0.01nm~2nmの範囲内の）平面等価厚を有する。  
20

#### 【0034】

一部の実施形態では、本明細書で説明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。一部の実施形態では、白金を含む層、ニッケルを含む隣接層、及び、イリジウムを含む隣接層は、0.5nm~50nmの範囲内（一部の実施形態では、0.5nm~30nmの範囲内の）集合的な平面等価厚を有する。一部の実施形態では、白金を含む層は、0.2nm~30nmの範囲内（一部の実施形態では、0.2nm~20nm、又は更には、0.2nm~10nmの範囲内の）平面等価厚を有し、ニッケルを含む層は、0.2nm~50nmの範囲内（一部の実施形態では、0.2nm~25nm、又は更には、0.2nm~10nmの範囲内の）平面等価厚を有し、イリジウムを含む層は、0.01nm~20nmの範囲内（一部の実施形態では、0.01nm~10nm、0.01nm~5nm、0.02nm~5nm、0.02nm~1nm、又は更には、0.1nm~1nmの範囲内の）平面等価厚を有する。一部の実施形態では、白金のイリジウムに対する重量比は、2.4:1~34.3:1の範囲内（一部の実施形態では、6.5:1~34.3:1、又は更には、9.7:1~34.3:1の範囲内）である。  
30

#### 【0035】

一部の実施形態では、白金及びニッケルを含む少なくとも1つの層（白金及びニッケルを含む層、又は、白金、ニッケル、及びイリジウムを含む層を含む）はナノ多孔質（例えば、1nm~10nmの範囲内（一部の実施形態では、2nm~8nm、又は更には、3nm~7nmの範囲内の）直径を伴う細孔）である。一部の実施形態では、白金及びニッケルを含む、少なくとも2、3、4、5、10、15、20、25、50、75、100、150、200、250個の、又は更には、少なくとも275個の層がナノ多孔質である。  
40

#### 【0036】

ナノ多孔性は、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り準備され得る。一般的に、脱合金化は、「自由腐食」手法（例えば、酸中の浸漬）によること、又は、電気化学的処理（例えば、酸性媒体での電位サイクリング）によることを含む、  
50

当技術分野で知られている技法により成し遂げられ得る。ナノ多孔性形成は、典型的には、脱合金化媒体での十分に異なる溶解速度を伴う少なくとも2つの成分を含む合金で、及び、より腐食しない成分が、十分な表面移動性を有するときに発生する。追加的な詳細に關しては、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 et al.)；第8,673,773(B2)号(Oppermann et al.)；及び第8,895,206(B2)号(Erlebacher et al.)が参照され、それらの文献の開示は参照により本明細書に組み込まれている。

### 【0037】

一部の実施形態では、触媒材料はアニーリングされる。一部の実施形態では、触媒は、脱合金化の前にアニーリングされる。一般的に、アニーリングは、触媒材料を、例えばオーブン又はファーネスによって、レーザによって、及び、赤外線技法によって加熱することを含む、当技術分野で知られている技法により行われ得る。アニーリングは、例えば、不活性又は反応性ガス環境で遂行され得る。理論により束縛されることを欲してはいないが、アニーリングは、触媒の活性及び耐久性に影響を及ぼし得る、原子スケールでの構造的変化を誘導することができると考えられる。更に、ナノスケール粒子及びフィルムをアニーリングすることは、粒子又は薄フィルムグレインの成長を引き起こし得る、原子構成成分での移動性を誘導することができると考えられる。多元素混合物、合金、又は、層状粒子及びフィルムの事例では、アニーリングは、例えば、成分元素特質及びアニーリング環境に依存して、表面に対する粒子又はフィルムの中の成分の偏析、ランダムの不規則合金の形成、及び、規則的な金属間化合物の形成を誘導することができると考えられる。アニーリングについての追加的な詳細に關しては、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(Debe et al.)が参照され、それらの文献の開示は参照により本明細書に組み込まれている。

10

20

30

40

50

### 【0038】

一部の実施形態では、本明細書で説明される触媒の製造方法は、

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少なくとも1つの層を準備すること（一部の実施形態では、ターゲットから繰り返し堆積させて、複数個の層を準備すること）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、少なくとも1つの層からニッケルを除去すること、

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、を含む。一部の実施形態では、ニッケルが除去された、1nm~10nmの範囲内の（一部の実施形態では、2nm~8nm、又は更には、3nm~7nmの範囲内の）直径を伴う細孔が存する。一部の実施形態では、ターゲットはPt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>ターゲットである。

### 【0039】

一部の実施形態では、本明細書で説明される触媒の製造方法であって、

白金を含むターゲットから白金を堆積させて、白金を含む少なくとも1つの層を準備することと、

ニッケルを含むターゲットからニッケルを堆積させて、ニッケルを含む少なくとも1つの層を準備することと、

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、少なくとも1つの層からニッケルを除去すること、

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、を含む、製造方法である。一部の実施形態では、層を堆積させて、白金又はニッケルをそれぞれ含む交互層を準備することである。一部の実施形態では、ニッケルが除去された、1nm~1

0 nm の範囲内の（一部の実施形態では、2 nm ~ 8 nm、又は更には、3 nm ~ 7 nm の範囲内の）直径を伴う細孔が存する。

#### 【0040】

一部の実施形態では、本明細書で説明される触媒の製造方法は、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の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、先行する2つのステップを、順に、少なくとも1回繰り返すこと（一部の実施形態では、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、を含む。一部の実施形態では、ニッケルが除去された、1 nm ~ 10 nm の範囲内の（一部の実施形態では、2 nm ~ 8 nm、又は更には、3 nm ~ 7 nm の範囲内の）直径を伴う細孔が存する。一部の実施形態では、ターゲットは Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>ターゲットである。

#### 【0041】

本明細書で説明される触媒は、例えば、燃料電池膜電極接合体（membrane electrode assembly、MEA）において有用である。「膜電極接合体」は、膜と、アノード及びカソード電極層と、ガス拡散層とを含む、燃料電池材料の層状サンドイッチを指す。典型的には、カソード触媒層は、本明細書で説明される触媒を含むが、一部の実施形態では、アノード触媒層は、本明細書で説明される触媒を独立して含む。

#### 【0042】

MEAは、順に、第1の主表面と第2の反対側の主表面とを有する第1のガス分配層と、第1の主表面と第2の反対側の主表面とを有するアノード触媒層であって、アノード触媒は第1の触媒を含む、アノード触媒層と、電解質膜と、

第1の主表面と第2の反対側の主表面とを有するカソード触媒層であって、カソード触媒は第2の触媒を含む、カソード触媒層と、第1の主表面と第2の反対側の主表面とを有する第2のガス分配層と、を含む。

#### 【0043】

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導通させる。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、電気化学的環境での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する低いイオン抵抗を有するが、他のイオン、電子、及び反応物種に対しては、相対的に不透過性の障壁である。一部の実施形態では、電解質膜は、陽イオンを導通させるプロトン交換膜（proton exchange membrane、PEM）である。PEM燃料電池では、電解質膜は、好ましくは、プロトンを導通させる。PEMは、典型的には、構造的主鎖及びペンダント陽イオン交換基から構成される、部分的にフッ素化された、又は全フッ素化されたポリマーである。PEMは、例えば、「NAFION」という商品名で、デラウェア州ウィルミントンのE.I.duPont de Nemours and Companyから、「AQUIVION」という商品名で、ベルギー国ブリュッセルのSolvayから、「3M PFSA MEMBRANE」という商品名で、ミネソタ州セントポールの3M Companyから、及び、「FLEMION」という商品名で、日本国東京の旭硝子株式会社から入手可能である。

#### 【0044】

ガス分配層は、一般的に、ガスを均等に電極に供給し、一部の実施形態では、電気を伝導する。そのガス分配層は、更には、燃料電池の事例では、蒸気又は液体のいずれかの形態での水の除去を可能にする。ガス分配層は、典型的には、電極と流れ場との間の反応物及び生成物輸送を可能とするように多孔質である。ガス分配層の原料は、不織紙又は織物

の形態での、多孔質層を形成するようにランダムに配向された炭素纖維を含む。不織炭素紙は、例えば、「GRAFIL U-105」という商品名で、日本国東京の三菱レイヨン株式会社から、「TORAY」という商品名で、日本国東京の東レ株式会社から、「AVCARB」という商品名で、マサチューセッツ州ローウェルのAvCarb Material Solutionsから、「SIGRACET」という商品名で、独国ヴィースバーデンのSGL Group, the Carbon Companyから、「FREUDENBERG」という商品名で、独国ヴァインハイムのFreudenberg FCT SE & Co. KG, Fuel Cell Component Technologiesから、及び、「SPECTRACARB GDL」という商品名で、コネチカット州シェルトンのEngineered Fibers Technology (EFT) から入手可能である。炭素織物又は織布は、例えば、「EC-CC1-060」及び「EC-AC-CLOTH」という商品名で、マサチューセッツ州ウーバンのElectro Chem Inc. から、「ELAT-LT」及び「ELAT」という商品名で、インディアナ州クラウンポイントのNuVant Systems Inc. から、「E-TEK ELAT LT」という商品名で、北米のBASF Fuel Cell GmbHから、並びに、「ZOLTEK CARBON CLOTH」という商品名で、ミズーリ州セントルイスのZoltek Corp. から入手可能である。不織紙又は織物は、その疎水性を修正するように処置され得る（例えば、後続の乾燥及びアニーリングを伴う、ポリテトラフルオロエチレン（polytetrafluoroethylene、PTFE）懸濁液による処置）。ガス分散層は、サブマイクロメートル電子伝導性粒子（例えば、炭素）の多孔質層と、バインダー（例えば、PTFE）とを含むことが多い。理論により束縛されることを欲してはいないが、ガス分散層は、電極とガス分配層との間の反応物及び生成物水輸送を促進するということが考えられる。  
10

#### 【0045】

アノード触媒又はカソード触媒のうちの少なくとも1つは、本明細書で説明される触媒材料を伴うウィスカーを有する。「他の触媒層」は、当技術分野で知られている従来の触媒であってよく、当技術分野で知られている技法（例えば、米国特許第5,759,944号（Buchanan et al.）、第5,068,161号（Keck et al.）、及び第4,447,506号（Luczak et al.））により準備され得るものであり、それらの文献の開示は、参照により本明細書に組み込まれている。  
20

#### 【0046】

一部の実施形態では、カソード及び/又はアノード触媒層は、本明細書で説明される触媒材料を伴うウィスカーを含む。

#### 【0047】

燃料電池は、水素燃料、及び、空気からの酸素を結び付けて、電気、熱、及び水を生み出す電気化学的デバイスである。燃料電池は燃焼を利用せず、しかるがゆえに、燃料電池は、有害な廃水があるとしてもほとんど生み出さない。燃料電池は、水素燃料及び酸素を直接電気へと変換し、例えば、内燃発電機よりはるかに高い効率で動作させられ得る。  
30

#### 【0048】

図2を参照すると、例示的な燃料電池200は、アノード203に隣接する第1のガス分配層201を含む。隣接するアノード203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、水素燃料は、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を通過し、アノード203の上方を進む。アノード203で、水素燃料は、水素イオン（H<sup>+</sup>）及び電子（e<sup>-</sup>）へと分離される。  
40

#### 【0049】

電解質膜204は、水素イオンすなわちプロトンのみが、電解質膜204を通過し、燃料電池200のカソード部分に進むことを許す。電子は、電解質膜204を通過することはできず、代わりに、電流の形態で外部電気回路を通って流れる。この電流は、電気モータなどの電気負荷217に電力供給することができ、又は、再充電可能バッテリなどの工  
50

ネルギー貯蔵デバイスに方向付けられ得る。

【0050】

酸素は、第2の分配層207を経て、燃料電池200のカソード側内に流れる。酸素がカソード205の上方を進む際に、酸素、プロトン、及び電子が結び付いて、水及び熱を生み出す。

例示的な実施形態

【0051】

1A. 式  $Pt_xNi_yIr_z$  を有する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ウィスカーを含むナノ構造化要素を含む触媒であって、 $x$  は 26.6 ~ 47.8 の範囲内であり、 $y$  は 48.7 ~ 70 の範囲内であり、 $z$  は 1 ~ 1.4 の範囲内である（一部の実施形態では、 $x$  は 26.6 ~ 47.6 の範囲内であり、 $y$  は 48.7 ~ 69.3 の範囲内であり、 $z$  は 1 ~ 11.4 の範囲内であり、 $x$  は 26.6 ~ 30 の範囲内であり、 $y$  は 17 ~ 62 の範囲内であり、 $z$  は 1 ~ 11.4 の範囲内であり、又は更には、 $x$  は 47.6 ~ 47.8 の範囲内であり、 $y$  は 48.7 ~ 52.2 の範囲内であり、 $z$  は 0 ~ 3.7 の範囲内であり、又は更には、1つの例示的な実施形態では、 $x$  は 28.1 であり、 $y$  は 64.9 であり、 $z$  は 7.0 である）、触媒。

10

【0052】

2A. 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含む、例示的な実施形態1Aに記載の触媒。

20

【0053】

3A. 白金及びニッケルを集合的に含む層は、最高で 600 nm の（一部の実施形態では、最高で 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、最高で 2 つの単層（例えば、0.4 nm）の、一部の実施形態では、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 の範囲内の）平面等価厚を有し、イリジウムを含む層は、最高で 50 nm の（一部の実施形態では、最高で 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）の、一部の実施形態では、0.01 nm ~ 50 nm、1 nm ~ 50 nm、5 nm ~ 40 nm、又は更には、5 nm ~ 35 nm の範囲内の）平面等価厚を有する、例示的な実施形態2Aに記載の触媒。

30

【0054】

4A. 各々の層は、最高で 100 nm の（一部の実施形態では、最高で 50 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、最高で 単層未満（例えば、0.01 nm）の、一部の実施形態では、0.01 nm ~ 100 nm、0.01 nm ~ 50 nm、0.1 nm ~ 15 nm、0.1 nm ~ 10 nm、又は更には、1 nm ~ 5 nm の範囲内の）平面等価厚をそれぞれ独立して有する、例示的な実施形態3Aに記載の触媒。

40

【0055】

5A. 触媒材料は、白金及びニッケルを含む交互層と、イリジウムを含む層とを（すなわち、白金及びニッケルを含む層と、イリジウムを含む層と、白金及びニッケルを含む層と、イリジウムを含む層と、等々を）含む、例示的な実施形態1Aに記載の触媒。一部の実施形態では、少なくとも 2、3、4、5、10、15、20、25、50、75、100、150、200、250 個の、又は更には、少なくとも 275 個のセットの交互層である。

【0056】

6A. 各々の層は、最高で 100 nm の（一部の実施形態では、最高で 50 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、最高で 単層未満（例えば、0.01 nm）の、一部の実施形

50

態では、0.01 nm ~ 100 nm、0.01 nm ~ 50 nm、0.1 nm ~ 15 nm、0.1 nm ~ 10 nm、又は更には、1 nm ~ 5 nmの範囲内の)平面等価厚をそれぞれ独立して有する、例示的な実施形態5Aに記載の触媒。

【0057】

7A.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含む、例示的な実施形態1Aに記載の触媒。

【0058】

8A.触媒材料は、ニッケルを含む層と、ニッケルを含む層上の白金を含む層と、白金を含む層上のイリジウムを含む層とを含む、例示的な実施形態1Aに記載の触媒。

【0059】

9A.白金及びニッケルの両方を含む少なくとも1つの層はナノ多孔質である、例示的な実施形態1A ~ 8Aのいずれか1つに記載の触媒。一部の実施形態では、白金及びニッケルを含む、少なくとも2、3、4、5、10、15、20、25、50、75、100、150、200、250個の、又は更には、少なくとも275個の層がナノ多孔質(例えば、1 nm ~ 10 nmの範囲内の(一部の実施形態では、2 nm ~ 8 nm、又は更には、3 nm ~ 7 nmの範囲内の)直径を伴う細孔)である。

10

【0060】

10A.露出したイリジウム表面層を有する、例示的な実施形態1A ~ 9Aのいずれか1つに記載の触媒。

20

【0061】

11A.触媒材料は、白金、ニッケル、及びイリジウムの、順次繰り返す個々の層を含む、例示的な実施形態1Aに記載の触媒。一部の実施形態では、少なくとも2、3、4、5、10、15、20、25、50、75、100、150、200、250個の、又は更には、少なくとも275個のセットの繰り返す層である。

30

【0062】

12A.白金、ニッケル、及びイリジウムを含む少なくとも1つの層はナノ多孔質である、例示的な実施形態11Aに記載の触媒。一部の実施形態では、白金、ニッケル、及びイリジウムを含む、少なくとも2、3、4、5、10、15、20、25、50、75、100、150、200、250個の、又は更には、少なくとも275個の層がナノ多孔質(例えば、1 nm ~ 10 nmの範囲内の(一部の実施形態では、2 nm ~ 8 nm、又は更には、3 nm ~ 7 nmの範囲内の)直径を伴う細孔)である。

30

【0063】

13A.白金のイリジウムに対する重量比は、1 : 1 ~ 50 : 1の範囲内(一部の実施形態では、2 : 1 ~ 40 : 1の範囲内)である、例示的な実施形態1A ~ 12Aのいずれか1つに記載の触媒。

【0064】

14A.例示的な実施形態1A ~ 13Aのいずれか1つに記載の触媒を含む、燃料電池膜電極接合体。

【0065】

1B.触媒を脱合金化する方法であって、白金及びニッケルを含む少なくとも一部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て、例示的な実施形態1A ~ 13Aのいずれか1つに記載の触媒を準備することを含む、方法。一部の実施形態では、ニッケルが除去された、1 nm ~ 10 nmの範囲内の(一部の実施形態では、2 nm ~ 8 nm、又は更には、3 nm ~ 7 nmの範囲内の)直径を伴う細孔が存する。

40

【0066】

1C.脱合金化の前に、例示的な実施形態1Bに記載の触媒をアニーリングすることを含む方法。

【0067】

1D.例示的な実施形態1A ~ 13Aのいずれか1つに記載の触媒をアニーリングすることを含む方法。

50

## 【0068】

1 E . 例示的な実施形態 1 A ~ 13 A のいずれか 1 つに記載の触媒の製造方法であって、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、製造方法。

## 【0069】

2 E . ターゲットは Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub> ターゲットである、例示的な実施形態 1 E に記載の製造方法。

## 【0070】

3 E . 白金及びニッケルを含む層は、0.4 nm ~ 580 nm の範囲内の（一部の実施形態では、0.4 nm ~ 72 nm の範囲内の）平面等価厚を有し、イリジウムを含む層は、0.01 nm ~ 32 nm の範囲内の（一部の実施形態では、0.01 nm ~ 16 nm の範囲、又は更には、0.01 nm ~ 2 nm の範囲内の）平面等価厚を有する、例示的な実施形態 1 E 又は 2 E に記載の製造方法。

10

## 【0071】

4 E . 白金及びニッケルを含む少なくとも一部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することを更に含む、例示的な実施形態 1 E ~ 3 E のいずれか 1 つに記載の製造方法。一部の実施形態では、ニッケルが除去された、1 nm ~ 10 nm の範囲内の（一部の実施形態では、2 nm ~ 8 nm、又は更には、3 nm ~ 7 nm の範囲内の）直径を伴う細孔が存する。

20

## 【0072】

5 E . 触媒をアニーリングすることを更に含む、例示的な実施形態 1 E ~ 3 E のいずれか 1 つに記載の製造方法。

## 【0073】

6 E . アニーリングされた触媒の少なくとも一部分を脱合金化することを更に含む、例示的な実施形態 5 E に記載の製造方法。

## 【0074】

1 F . 例示的な実施形態 1 A ~ 13 A のいずれか 1 つに記載の触媒の製造方法であって、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、製造方法。

30

## 【0075】

2 F . 白金を含む層、ニッケルを含む隣接層、及び、イリジウムを含む隣接層は、0.5 nm ~ 50 nm の範囲内の（一部の実施形態では、0.5 nm ~ 30 nm の範囲内の）集合的な平面等価厚を有する、例示的な実施形態 1 F に記載の製造方法。

## 【0076】

3 F . 白金を含む層は、0.2 nm ~ 30 nm の範囲内の（一部の実施形態では、0.2 nm ~ 20 nm、又は更には、0.2 nm ~ 10 nm の範囲内の）平面等価厚を有し、ニッケルを含む層は、0.2 nm ~ 50 nm の範囲内の（一部の実施形態では、0.2 nm ~ 25 nm、又は更には、0.2 nm ~ 10 nm の範囲内の）平面等価厚を有し、イリジウムを含む層は、0.01 nm ~ 20 nm の範囲内の（一部の実施形態では、0.01 nm ~ 10 nm、0.01 nm ~ 5 nm、0.02 nm ~ 5 nm、0.02 nm ~ 1 nm、又は更には、0.1 nm ~ 1 nm の範囲内の）平面等価厚を有する、例示的な実施形態 1 F に記載の製造方法。

40

## 【0077】

4 F . 白金のイリジウムに対する重量比は、2.4 ~ 34.3 の範囲内（一部の実施形態では、6.5 : 1 ~ 34.3 : 1、又は更には、9.7 : 1 ~ 34.3 : 1 の範囲内）である、例示的な実施形態 1 F ~ 3 F のいずれか 1 つに記載の製造方法。

## 【0078】

5 F . 触媒をアニーリングすることを更に含む、例示的な実施形態 1 F ~ 4 F のいずれか 1 つに記載の製造方法。

50

## 【0079】

6 F . 白金及びニッケルを含む少なくとも一部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することを更に含む、例示的な実施形態1 F ~ 5 F のいずれか1つに記載の製造方法。一部の実施形態では、ニッケルが除去された、1 nm ~ 10 nmの範囲内の（一部の実施形態では、2 nm ~ 8 nm、又は更には、3 nm ~ 7 nmの範囲内の）直径を伴う細孔が存する。

## 【0080】

1 G . 例示的な実施形態1 A ~ 13 A のいずれか1つに記載の触媒の製造方法であって、

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少なくとも1つの層を準備すること（一部の実施形態では、ターゲットから繰り返し堆積させて、複数個の層を準備すること）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、少なくとも1つの層からニッケルを除去すること、

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、を含む、製造方法。一部の実施形態では、ニッケルが除去された、1 nm ~ 10 nmの範囲内の（一部の実施形態では、2 nm ~ 8 nm、又は更には、3 nm ~ 7 nmの範囲内の）直径を伴う細孔が存する。

## 【0081】

2 G . 白金及びニッケルを含む層をアニーリングすることを更に含む、例示的な実施形態1 G に記載の製造方法。

## 【0082】

3 G . ターゲットは Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub> ターゲットである、例示的な実施形態1 G 又は2 G に記載の製造方法。

## 【0083】

4 G . 白金及びニッケルを含む層は、0 . 4 nm ~ 70 nmの範囲内の（一部の実施形態では、0 . 4 nm ~ 10 nm、0 . 4 nm ~ 5 nm、1 nm ~ 25 nm、又は更には、1 nm ~ 10 nmの範囲内の）平面等価厚を有し、イリジウムを含む層は、0 . 01 nm ~ 20 nmの範囲内の（一部の実施形態では、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の範囲内の）平面等価厚を有する、例示的な実施形態1 G ~ 3 G のいずれか1つに記載の製造方法。

## 【0084】

1 H . 例示的な実施形態1 A ~ 13 A のいずれか1つに記載の触媒の製造方法であって、

白金を含むターゲットから白金を堆積させて、白金を含む少なくとも1つの層を準備することと、

ニッケルを含むターゲットからニッケルを堆積させて、ニッケルを含む少なくとも1つの層を準備することと、

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、少なくとも1つの層からニッケルを除去すること、

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、を含む、製造方法。一部の実施形態では、層を堆積させて、白金又はニッケルをそれぞれ含む交互層を準備することである。一部の実施形態では、ニッケルが除去された、1 nm ~ 10 nmの範囲内の（一部の実施形態では、2 nm ~ 8 nm、又は更には、3 nm ~ 7 nmの範囲内の）直径を伴う細孔が存する。

## 【0085】

2 H . 脱合金化の前に、白金及びニッケルのうちの少なくとも1つを含む層をアニーリングすることを更に含む、例示的な実施形態1 H に記載の製造方法。

## 【0086】

3 H . 白金及びニッケルを含む層は、0 . 4 nm ~ 70 nmの範囲内の（一部の実施形

10

20

30

40

50

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の範囲内の)平面等価厚を有し、イリジウムを含む層は、0.01 nm ~ 20 nmの範囲内の(一部の実施形態では、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の範囲内の)平面等価厚を有する、例示的な実施形態1H又は2Hに記載の製造方法。

#### 【0087】

1I. 例示的な実施形態1A ~ 13Aのいずれか1つに記載の触媒の製造方法であって、

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の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、

先行する2つのステップを、順に、少なくとも1回繰り返すこと(一部の実施形態では、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、を含む、製造方法。一部の実施形態では、ニッケルが除去された、1 nm ~ 10 nmの範囲内の(一部の実施形態では、2 nm ~ 8 nm、又は更には、3 nm ~ 7 nmの範囲内の)直径を伴う細孔が存する。

#### 【0088】

2I. ターゲットはPt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>ターゲットである、例示的な実施形態1Iに記載の製造方法。

#### 【0089】

3I. 脱合金化の前に、層をアニーリングすることを更に含む、例示的な実施形態1E I又は2Iに記載の製造方法。

#### 【0090】

4I. 白金及びニッケルを含む層は、0.4 nm ~ 70 nmの範囲内の(一部の実施形態では、0.4 nm ~ 10 nm、0.4 nm ~ 5 nm、1 nm ~ 25 nm、又は更には、1 nm ~ 10 nmの範囲内の)平面等価厚を有し、イリジウムを含む層は、0.01 nm ~ 20 nmの範囲内の(一部の実施形態では、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の範囲内の)平面等価厚を有する、例示的な実施形態1I ~ 3Iのいずれか1つに記載の製造方法。

#### 【0091】

本発明の利点及び実施形態が、後に続く実施例により更に例解されるが、これらの実施例で詳説される、個別の材料、及びそれらの材料の量、並びに、他の条件及び詳細は、本発明を不当に制限するように解釈されるべきではない。すべての割合及びパーセンテージは、別段の指示がない限り、重量によるものである。

#### 【実施例】

#### 【0092】

##### 実施例1 ~ 4

触媒担体として用いられるナノ構造化ウィスカ-を、参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第5,338,430号(Parsonage et al.)、第4,812,352号(Debe)、及び第5,039,561号(Debe)で説明されているプロセスによって、更には参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第6,136,412号(Spiewak)で説明されているマイクロ構造化触媒転写基材(microstructured catalyst transfer substrate、すなわち、MCTS)を基材として使用して製造した。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))(ノースカロライナ州シャーロットのClarariantから入手される、更には「PR149」として知られている、C.I.ピグメントレッド149)を、MCTS上に、200 nmの公称厚を伴うように昇華真空被覆し、その後で、そのペリレン

10

20

30

40

50

レッド顔料をアニーリングした。堆積及びアニーリングの後、大きいアスペクト比、制御可能である、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、平方マイクロメートル当たり約30個のウィスカの面数密度を伴うように、下方にある基材の実質的に法線方向に配向させて、高配向結晶構造を形成した。

#### 【0093】

ナノ構造化薄フィルム (nanostructured thin film、NSTF) 触媒層を、ナノ構造化ウィスカの層上に、DC-マグネットロンスパッタリングプロセスを使用して、順次触媒フィルムをスパッタ被覆することにより調製した。4つのクライオポンプ (テキサス州オースティンのAustin Scientific, Oxford Instrumentsから入手される) と、ターボポンプとを具備し、約5ミリトル (0.66 Pa) の典型的なArスパッタガス圧、及び、2インチ×10インチ (5 cm × 25.4 cm) 矩形スパッタターゲット (ペンシルベニア州バトラーのSophisticated Alloys, Inc.から入手される) を使用する、真空スパッタ堆積システム (マサチューセッツ州ローウェルのMill Lane Engineering Co.からModel Custom Researchとして入手される) を使用した。被覆物を、スパッタリングガスとして超高純度Arを使用することにより堆積させた。Pt及びNiを、最初に、単一合金Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>ターゲット (ペンシルベニア州バトラーのSophisticated Alloysから入手される、30原子% Pt及び70原子% Ni) から同時的に堆積させた。Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>の50個の層を、各々が約2.8 nm平面等価厚を伴うように堆積させ、そのことが、約0.10 mg<sub>Pt</sub> / cm<sup>2</sup>のPt面積担持量を結果的に生じさせた。単一合金ターゲットから堆積させられるPt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>触媒は、「単一ターゲット」 (single target, ST) と呼称される。Ir (オハイオ州メイフィールドハイツのMaterialから入手される) を、次いで、基材上の、Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>被覆NSTF触媒の4つの区画の表面上に、引き続いて堆積させ、それらの4つの区画は、各々が、電極触媒内の1、2、5、及び10原子% Ir含有量 (それぞれ、実施例1、2、3、及び4) を生むように算出された、異なるIr面積担持量を伴うものである。実施例1、2、3、及び4に対するIr層の平面等価厚は、それぞれ、1.5 nm、2.9 nm、7.1 nm、及び12.7 nmであった。

#### 【0094】

電極触媒の代表的な区域を、蛍光X線分光法 (X-Ray Fluorescence spectroscopy、XRF) を使用して、バルク組成について分析した。代表的な触媒試料を、ロジウム (Rh) X線源と、真空雰囲気と、20 mm直径測定区域とを具備する波長分散型蛍光X線分析装置 (日本国東京の株式会社リガクから、「PRIMUS II」という商品名で入手される) を使用して、MCTS上で評価した。各々の試料を、担持量に比例する、測定されたPt、Ni、及びIr信号強度に対する、平均及び標準偏差を得るために、3回分析した。実施例1~4の電極触媒、Pt、Ni、及びIrに対する面積担持量を、それらの測定されたXRF強度を、知られている面積担持量を伴うPt、Ni、及びIrを含有する標準的NSTF電極触媒によって得られたXRF強度と比較することにより決定した。XRFで決定されたPt、Ni、及びIr面積担持量から、触媒の組成、及び、Pt対Ir重量比を算出した。全白金族金属 (platinum group metal、PGM) 含有量を、Pt及びIrの面積担持量を加算することにより決定した。担持量及び組成情報は、下記の表1で提供される。

10

20

30

40

## 【表1】

表1

実施例	PtNi堆積	Ir取り込み	担持量、mg/cm <sup>2</sup>				組成、原子%			Pt:Ir重量比
			Pt	Ni	Ir	PGM	Pt	Ni	Ir	
比較例A	ST	無	0.104	0.073	0.000	0.104	30.0	70.0	0.0	無限大
実施例1	ST	上部層	0.103	0.072	0.003	0.106	29.7	69.3	1.0	31.1
実施例2	ST	上部層	0.103	0.072	0.007	0.109	29.4	68.7	1.9	15.7
実施例3	ST	上部層	0.104	0.073	0.016	0.120	28.7	66.9	4.4	6.6
実施例4	ST	上部層	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

## 【0095】

MCTS上の、 $Pt_x Ni_y Ir_z$ 触媒、及び、NSTF PtCoMn被覆アノード触媒ウィスカ- (0.05 mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>、 $Pt_{6.9} Co_{2.8} Mn_3$ )を、次いで、触媒被覆膜 (catalyst coated membrane、CCM)を形成するために、ラミネータ (オハイオ州ウェストチエスター タウンシップのChemical Instruments, Inc.から、「HL-101」という商品名で入手される)を使用して、24マイクロメートルの厚さのプロトン交換膜 (ミネソタ州セントポールの3M Companyから、「3M PFSA 825EW」(純正(neat))という商品名で入手可能である)の両側に転写した。3層積重体を、270°F (132)、150 psi (1.03 MPa)のニップでの、及び、0.5 fpm (0.25 cm/s)の相当量で回転する、熱いニップロールを伴うラミネータ内に手動送りした。積層の直後に、MCTS層を、PEMの両側内に埋め込まれた触媒被覆ウィスカ-を残す様態で引きはがした。CCMを、同一のガス拡散層 (3M Companyから、「3M 2979 GAS DIFFUSION LAYER」という商品名で入手可能である)とともに、アノード及びカソード上に、ガス拡散層の10%圧縮を与えるように選択されたガスケットを伴う4連サーペンタイン (quad-serpentine)流れ場を伴う、50 cm<sup>2</sup>活性区域試験セル (ニューメキシコ州アルバカーキのFuel Cell Technologies, Inc.から、「50 CM2 CELL HARDWARE」という商品名で入手される)内に設置した。本発明の触媒を、燃料電池カソードとして評価した。

20

## 【0096】

組み立ての後、試験セルを、試験ステーション (Fuel Cell Technologies, Inc.から、「SINGLE FUEL CELL TEST STATION」という商品名で入手される)に接続した。MEAを、次いで、見かけ定常状態性能を達成するために、コンディショニングプロトコルのもとで約40時間の間動作させた。プロトコルは、各々が継続時間でそれぞれ約40分及び45分である、動作段階及びシャットダウン段階の繰り返されるサイクルからなるものであった。動作段階では、MEAを、それぞれH<sub>2</sub>及び空気の800及び1800 sccmの一定の流速を伴う、75セル温度、70露点、101/101 kPa A H<sub>2</sub>/空気で動作させた。40分動作段階中、セル電圧を、5分の長さの0.85V~0.25Vの分極サイクルと、5分の長さの0.40Vでの電位保持との間で交流化した。45分シャットダウン段階中、セル電位を開回路電圧にセットし、セルへのH<sub>2</sub>及び空気流れを停止し、セル温度を室温に向けて冷却し、一方で、液体水を、アノード及びカソードセル入口内に、それぞれ0.26 g/分及び0.40 g/分で注入した。理論により束縛されることなく、多数の電位サイクルを含む燃料電池コンディショニングプロトコルは、電極触媒の中のナノ細孔の形成を誘導することができるということが考えられる。

30

## 【0097】

MEAをコンディショニングした後、電極触媒を、後に続くように説明される、妥当なH<sub>2</sub>/空気試験条件のもとでの、触媒活性、表面積、及び動作性能を含む、妥当な寿命初期 (beginning of life、BOL)特性について特性評価した。

40

50

## 【0098】

カソード酸素還元反応(ORR)絶対活性を、飽和した150kPaA H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>、80セル温度で、1200秒間、100% H<sub>2</sub>基準/対向電極に対して900mVで測定した。ORR絶対活性(A/cm<sup>2</sup>又はmA/cm<sup>2</sup>)を、1050秒の保持時間及び電子短絡の後の測定された電流密度、並びに、O<sub>2</sub>の代わりに作用電極に給送されるN<sub>2</sub>によって測定された2mV/sサイクリックボルタモグラムから推定される水素クロスオーバ電流密度を加算することにより得た。電極触媒質量活性、単位貴金属含有量当たりの触媒活性の測定量は、補正されたORR絶対活性(A/cm<sup>2</sup><sub>planar</sub>)をカソードPt又はPGM面積担持量(mg/cm<sup>2</sup>)で除算して、質量活性(A/mg<sub>Pt</sub>又はA/mg<sub>PGM</sub>)を得ることにより算出される。電極触媒質量活性は、下記の表2、並びに、図3A及び3Bで提供される。

【表2】

表2

実施例	Ir取り込み	Ir含有量	比面積		質量活性		H <sub>2</sub> /空気性能
			m <sup>2</sup> /g <sub>Pt</sub>	m <sup>2</sup> /g <sub>PGM</sub>	A/mg <sub>Pt</sub>	A/mg <sub>PGM</sub>	
比較例A	無	0	16.1	16.1	0.35	0.35	0.892
実施例1	上部層	1.0	16.1	15.6	0.34	0.33	0.895
実施例2	上部層	2.0	17.4	16.2	0.35	0.32	0.896
実施例3	上部層	3.0	18.8	17.1	0.31	0.28	0.897
実施例4	上部層	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

カソード触媒表面増強因子(surface enhancement factor、SEF、m<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/m<sup>2</sup><sub>planar</sub>、又は同様に、cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup><sub>planar</sub>)を、飽和した101キロパスカル絶対圧(kPaA)H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、及び70セル温度のもとで、サイクリックボルタンメトリ(100mV/s、0.65V~0.85V、100個のスキャンの平均)によって測定した。SEFを、酸化及び還元波に対する累積の水素アンダーポテンシャル析出(H<sub>UPD</sub>)電荷(μC/cm<sup>2</sup><sub>planar</sub>)の平均を取り、220μC/cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>で除算することにより推定した。電極触媒の比表面積(m<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/g<sub>Pt</sub>又はm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/g<sub>PGM</sub>)、触媒分散の測定量を、SEF(m<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/m<sup>2</sup><sub>planar</sub>)をPt又は白金族金属(PGM)の合計面積担持量(g<sub>Pt</sub>/m<sup>2</sup><sub>planar</sub>又はg<sub>PGM</sub>/m<sup>2</sup><sub>planar</sub>)で除算することにより算出した。電極触媒の比面積は、上記の表2、並びに、図3C及び図3Dに提供されている。

## 【0099】

電極触媒の動作性能を、2.0H<sub>2</sub>、及び、空気に対する2.5の、一定の化学量論量を伴う、80セル温度、68露点、150/150kPaA H<sub>2</sub>/空気で測定された、H<sub>2</sub>/空気分極曲線によって評価した。電流密度を、初期に20mA/cm<sup>2</sup>にセッティし、次いで、段階的に増大し、一方で、セル電圧を、0.40Vより上で維持し、その後で、電流密度を、20mA/cm<sup>2</sup>に戻るように段階的に減少した。セルを、2分間、各々の電流密度で保持した。特定の電流密度、20mA/cm<sup>2</sup>でのセル電圧が、「H<sub>2</sub>/空気性能」として報告されており、上記の表2、及び図3Eで報告されている。

## 【0100】

実施例1、2、及び3の触媒を加えて、電極触媒金属の安定性を評価した、加速ストレステスト(accelerated stress test、AST)のもとで評価した。この試験では、セルを、80セル温度、200/200sccm H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、101kPaA、100%入口相対湿度(relative humidity、RH)で動作させ、カソード電極電位を、水素対向/基準電極に対して0.6V~1.0Vで、50mV/sのスキャン速度でサイクリングした。理論により束縛されることなく、多数の電位サイクルを含むASTプロトコルは、電

10

20

30

40

50

極触媒の中のナノ細孔の形成を誘導することができるということが考えられる。1万又は1万5千のASTサイクルの後、MEAを、初期コンディショニングプロトコルを使用して約16時間の間再コンディショニングし、その後で、カソード表面積、ORR活性、及びH<sub>2</sub>/空気分極曲線を、性能損失の速度及び程度を決定するために、再び測定した。AST、再コンディショニング、及び特性評価のこのプロセスを、セルが、合計30,000回のASTサイクルに暴露されるように繰り返した。30,000のASTサイクルの後の、比面積、質量活性、及びH<sub>2</sub>/空気性能の変化が、下記の表3に列挙され、図4A、図4B、及び図4Cに示される。

### 【表3】

表3

実施例	評価された試料の数	Ir取り込み	Ir含有量	比面積変化	Pt質量活性変化	H <sub>2</sub> /空気性能変化
			原子%	% m <sup>2</sup> /g <sub>Pt</sub>	% A/mg <sub>Pt</sub>	ボルト
比較例A	1	無	0.0	-39.5	-61.6	-0.037
実施例1	2	上部層	1.0	-28.1	-40.3	-0.025
実施例2	2	上部層	1.9	-25.4	-35.1	-0.018
実施例3	1	上部層	4.4	-24.7	-40.3	-0.022
実施例7	1	二層	3.0	-24.0	-37.5	-0.023

### 【0101】

#### 実施例5～8

実施例5～8を、Ir金属が、Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>の堆積中に合金内に取り込まれ、実施例7のみが、ASTプロトコルによって耐久性について評価されたということを除いて、実施例1～4について説明されたように調製及び評価した。

### 【0102】

4つの電極触媒を、変動するIr含有量を伴うように生成した。各々に対して、第1の「ST」Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>層を、約1nmの平面等価厚を伴うように堆積させ、その層上に、Ir層を堆積させた。Irの平面等価厚は、実施例5、6、7、及び8に対して、それぞれ、約0.01nm、0.02nm、0.04nm、及び0.14nmであった。この堆積プロセスを、約0.10mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>のPt面積担持量が達成されてしまうまで135回繰り返した。

### 【0103】

担持量及び組成情報は、上記の表1で提供されている。初期コンディショニングの後の、触媒質量活性、比面積、及びH<sub>2</sub>/空気性能は、上記の表2で報告され、図3A、図3B、図3C、図3D、及び図3Eに示される。試験された30,000のASTサイクルの後の、実施例7の、比面積、質量活性、及びH<sub>2</sub>/空気性能の変化は、上記の表3に列挙され、図4A、図4B、及び図4Cに示される。

### 【0104】

#### 比較例A

比較例Aを、Irが触媒内に取り込まれなかったということを除いて、実施例1について説明されたように調製及び評価した。

### 【0105】

担持量及び組成情報は、上記の表1で提供されている。初期コンディショニングの後の、触媒比面積、質量活性、及びH<sub>2</sub>/空気性能は、上記の表2に報告され、図3A、図3B、図3C、図3D、及び図3Eに示される。試験された30,000のASTサイクルの後の、比面積、質量活性、及びH<sub>2</sub>/空気性能の変化は、上記の表3に列挙され、図4A及び図4Cに示される。

### 【0106】

#### 比較例B

比較例Bを、電極触媒堆積中、Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>担持量及び層平面等価厚が異なったということを除いて、比較例Aについて全体的に説明されたように調製した。Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>の3つの層を、各々が約57nmの平面等価厚を伴うように堆積させ、そのことが、約0.1

10

20

30

40

50

3 mg<sub>Pt</sub> / cm<sup>2</sup> の Pt 面積担持量を結果的に生じさせた。担持量及び組成情報は、下記の表 4 に提供される。

【表 4】

表4

実施例	PtNi堆積	処理	担持量、mg/cm <sup>2</sup>				組成、原子%			Pt:Ir重量比
			Pt	Ni	Ir	PGM	Pt	Ni	Ir	
比較例B	ST	無	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上部層	0.133	0.041	0.010	0.143	47.6	48.7	3.7	13.3

10

【0107】

比較例 B を、比較例 A について説明されたように分析したが、追加的な組成及び構造的分析を、更には履行した。

【0108】

触媒の 2 つの代表的なセクションを、X 線回折 (x-ray diffraction、XRD) を使用して、バルク結晶構造について分析した。MCTS 上の電極触媒を、反射配置によって分析し、データを、垂直回折計 (オランダ国アルメロの PANalytical)、銅 K 放射、及び、散乱放射の PIXcel 検出器レジストリの使用による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備え付けた。サーベイスキャンを、0.05 度ステップサイズ及び 5500 秒滞留時間セッティングを使用して、30 ~ 55 度 (2θ) で遂行した。40 kV 及び 40 mA の X 線発生器セッティングを用いた。比較例 B に対する代表的な XRD スペクトルが、図 9 に示される。下記の表 5 は、2 つの代表的な触媒セクションから取られた XRD スペクトルから検出された相に対する (111) グレインサイズ及び格子定数を提供する。

20

【表 5】

表5

実施例	FCC相の数	FCC相1(111) 見かけ結晶子 サイズ、Å	FCC相1(111) 格子パラメータ、 Å	FCC相2(111) 見かけ結晶子 サイズ、Å	FCC相2(111) 格子パラメータ、 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

30

【0109】

触媒の代表的なセクションを、透過電子顕微鏡法 (transmission electron microscopy、TEM) (オレゴン州ヒルズボロの FEI から、「OSIRIS」という商品名で入手される)、及びエネルギー分散分光法 (EDS) (マサチューセッツ州ビレリカの Bruker から、「QUAD X-RAY DETECTOR」という商品名で入手される) を使用して、並びに、関連付けられるソフトウェア (Bruker から、「ESPRIT 1.9」という商品名で入手される) によって、ナノメートルスケール構造及び組成について評価した。TEM 及び EDS 分析に対して、一部のウィスカーを取り外すために、及び、それらを、薄炭素フィルムによって被覆された TEM グリッドに移転させることのために、ウィスカーを、割られたばかりの竹片によって MCTS から掻き取った。試料を、200 kV 加速電圧で、TEM 内でイメージングした。少なくとも 2 つの異なる試料グリッド区域を考察した。未加工の元素マップを、定量的な重量パーセンテージベースの元素マップを生み出すために、ビームスプレッド、吸収、及び蛍光を記述するように定量化

40

1.9」という商品名で入手される) によって、ナノメートルスケール構造及び組成について評価した。TEM 及び EDS 分析に対して、一部のウィスカーを取り外すために、及び、それらを、薄炭素フィルムによって被覆された TEM グリッドに移転させることのために、ウィスカーを、割られたばかりの竹片によって MCTS から掻き取った。試料を、200 kV 加速電圧で、TEM 内でイメージングした。少なくとも 2 つの異なる試料グリッド区域を考察した。未加工の元素マップを、定量的な重量パーセンテージベースの元素マップを生み出すために、ビームスプレッド、吸収、及び蛍光を記述するように定量化

50

した。比較例 B の暗視野 TEM 画像が、図 5 A に示される。元素の空間分布を示す、図 5 A に示されるのと同じ区域から取られた、C、Pt、Ni、及びIrに対するEDS元素マップのセットが、図 5 B に示される。EDSにより検出される、触媒されるウィスカーレ全体の厚さを通して取られた、比較例 B の線形組成プロファイルが、図 8 A に、元素重量パーセンテージとしてプロットされる。図 8 A に示される、Pt、Ni、及びIr重量パーセンテージデータから、Pt、Ni、及びIrモル分率として算出される、触媒されるウィスカーレ全体の厚さを通しての線形組成プロファイルが、図 8 B に示される。

#### 【0110】

追加的な組成的及び構造的分析の後、触媒を、燃料電池へと組み立て、実施例 1 について説明されたように、BOL 性能及び AST 耐久性について評価した。燃料電池試験で評価された触媒性能及び耐久性メトリクスが、下記の表 6 で提供される。AST の前（「BOT」）及び AST の後（「AST」）に取られた、H<sub>2</sub> / 空気分極曲線が、図 10 A に示される。

#### 【表 6】

表 6

実施例	処理	Ir含有量	比面積		ORR質量活性		H <sub>2</sub> /空気性能 @ 0.02A/cm <sup>2</sup>	
			原子%	m <sup>2</sup> /g <sub>PGM</sub>	%変化	A/mg <sub>PGM</sub>	%変化	ボルト
比較例 B	無	0	14.3	14.3	-39.6	0.297	-54.2	0.903
比較例 C	脱合金化	0	13.3	13.3	-39.7	0.287	-63.6	0.902
実施例 9	脱合金化、 Ir上部層	3.7	12.9	12.9	-32.4	0.215	-42.4	0.896

#### 【0111】

##### 比較例 C

比較例 C を、Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>触媒が堆積の後に脱合金化されたということを除いて、比較例 B について説明されたように、全体的に調製及び分析した。MCTS 上の電極触媒を、金めっきのメッシュ電極と接触する様態で置き、カスタムラボラトリ電気化学的脱合金化セル内に設置した。セルの対向電極は、白金めっきチタンからなるものであった。セルの基準電極は、Hg / HgSO<sub>4</sub>電極であった。水性の硫酸溶液（1M、RT、aq.）が電解質であった。触媒の電位を、標準的水素電極に対して 0 ~ 1.2V - 1.4V で、50mV / 秒のスキャン速度によって、数回サイクリングした。XRF による組成分析を、脱合金化の後に遂行した。

#### 【0112】

担持量及び組成情報は、上記の表 4 で提供されている。燃料電池試験で評価された触媒性能及び耐久性メトリクスは、上記の表 6 で提供されている。4 つの代表的なセクションを、XRD により分析した。比較例 C に対する代表的な XRD スペクトルが、図 9 に示される。表 5 は、XRD により分析された 4 つの代表的な触媒セクションで検出された相に対する（111）グレインサイズ及び格子定数を提供する。比較例 C の暗視野 TEM 画像が図 6 A に示され、矢印は、ナノメートルスケール細孔が明白である領域を表象する。元素の空間分布を示す、図 6 A と同じ区域から取られた、C、Pt、Ni、及びIrに対するEDS元素マップのセットが、図 6 B に示される。元素重量パーセンテージとしてプロットされる、EDSにより検出される、触媒されるウィスカーレ全体の厚さを通しての線形組成プロファイルが、図 8 C に示される。図 8 C に示される、Pt、Ni、及びIr重量パーセンテージデータから、Pt、Ni、及びIrモル分率として算出される、触媒されるウィスカーレ全体の厚さを通しての線形組成プロファイルが、図 8 D に示される。AST の前（「BOT」）及び AST の後（「AST」）に取られた、H<sub>2</sub> / 空気分極曲線が、図 10 B に示される。

#### 【0113】

##### 実施例 9

実施例 9 を、Irが脱合金化の後に表面上に堆積させられたということを除いて、比較例 C について説明されたように、全体的に調製及び分析した。脱合金化された電極触媒を

10

20

30

40

50

、スパッタ堆積システム内に再び搭載し、Irの単一層を、0.01mg<sub>Ir</sub>/cm<sup>2</sup>の面積担持量を伴うように、表面上に堆積させた。

#### 【0114】

担持量及び組成情報は、上記の表4で提供されている。燃料電池試験で評価された触媒性能及び耐久性メトリクスは、上記の表6で提供されている。4つの代表的なセクションを、XRDにより分析した。実施例9に対する代表的なXRDスペクトルが、図9に示される。表5は、XRDにより分析された4つの代表的な触媒セクションで検出された相に対する(111)グレインサイズ及び格子定数を提供する。実施例9の暗視野TEM画像が図7Aに示され、矢印は、ナノメートルスケール細孔が明白である領域を表象する。元素の空間分布を示す、図7Aと同じ区域から取られた、C、Pt、Ni、及びIrに対するEDS元素マップのセットが、図7Bに示される。元素重量パーセンテージとしてプロットされる、EDSにより検出される、触媒されるウイスカーの全体の厚さを通しての線形組成プロファイルが、図8Eに示される。図8Eに示される、Pt、Ni、及びIr重量パーセンテージデータから、Pt、Ni、及びIrモル分率として算出される、触媒されるウイスカーの全体の厚さを通しての線形組成プロファイルが、図8Fに示される。ASTの前(「BOT」)及びASTの後(「AST」)に取られた、H<sub>2</sub>/空気分極曲線が、図10Cに示される。

10

#### 【0115】

##### 比較例D

比較例Dを、独立した単一元素Pt及びNiターゲットが単一合金ターゲットの代わりに使用され、触媒が引き続いでアニーリングされたということを除いて、比較例Aについて説明されたように、全体的に調製した。約2.3nmの平面等価厚を伴う単一Pt層を、最初に、純Ptターゲット(オハイオ州メイフィールドハイツのMaterialionから入手される)からMCTS上のウイスカー上に堆積させた。次に、約3.9nmの平面等価厚を伴う単一Ni層を、純Niターゲット(Materialionから入手される)から堆積させた。Pt及びNi堆積プロセスを、数回繰り返し、そのことが、約0.12mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>の面積担持量を結果的に生じさせた。目標にされる個々のPt及びNi層厚さを、組み合わされる層に対する30原子%Pt及び70原子%Niの全体としての組成を生むように算出した。個々の単一元素Pt及びNiターゲットから堆積させられるPt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>触媒は、「マルチターゲット」(multi target、MT)と呼称される。

20

#### 【0116】

堆積の後、電極触媒を熱アニーリングした。MCTS上の電極触媒を、石英管ファーネス(マサチューセッツ州ウォルサムのThermo Electron Corporationから、「LINDBERG BLUE M」という商品名で入手される)内に置き、流れるH<sub>2</sub>のもとで430℃に加熱した。約20分の温度ランプの後、触媒を、高温で約3時間の間アニーリングし、次いで、約3時間の期間をかけて室温に冷却させた。室温への冷却の後、管ファーネスを、残存するH<sub>2</sub>を除去するために、約15分間窒素によってバージし、その後で、基材上の触媒を、ファーネスから除去した。アニーリングされた触媒を、次いで、CCMへと、及び、実施例1について説明されたように製作した。

30

#### 【0117】

比較例Dを、実施例1について説明されたように分析した。担持量及び組成情報は、下記の表7にある。触媒性能及び耐久性メトリクスは、下記の表8で提供される。ASTの前(「BOT」)及びASTの後(「AST後」)に取られた、H<sub>2</sub>/空気分極曲線が、図11Aに示される。

40

## 【表7】

表7

実施例	PtNi堆積	Ir取り込み	担持量、mg/cm <sup>2</sup>				組成、原子%			Pt:Ir 重量比
			Pt	Ni	Ir	PGM	Pt	Ni	Ir	
比較例D	MT	無	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	NA	0.021	0.1059	NA	NA	NA	4.0

## 【表8】

表8

実施例	Ir取り込み	Ir 含有量 (mg/cm <sup>2</sup> )	比面積		ORR質量活性		H <sub>2</sub> /空気性能	
			m <sup>2</sup> /g <sub>PGM</sub>	%変化	A/mg <sub>PGM</sub>	%変化	ボルト	変化
比較例D	無	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

## 【0118】

## 実施例10

実施例10を、Ir金属が更には取り込まれ、Pt及びNi担持量が低減されたということを除いて、比較例Dについて説明されたように、全体的に調製した。約1.6nmの平面等価厚を伴う单一Pt層を、最初に、純Ptターゲット（オハイオ州メイフィールドハイツのMaterialionから入手される）から堆積させた。次に、約2.6nmの平面等価厚を伴う单一Ni層を、純Niターゲット（Materialionから入手される）から堆積させた。次に、約0.4nmの平面等価厚を伴う单一Ir層を、純Irターゲット（Materialionから入手される）から堆積させた。Pt、Ni、及びIr堆積プロセスを、数回繰り返し、そのことが、約0.085mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>の面積担持量を結果的に生じさせた。触媒を、次いで、アニーリングし、CCMへと、比較例Dについて説明されたように製作した。

## 【0119】

実施例10を、比較例Dと同様に分析した。担持量及び組成情報は、上記の表7にある。触媒性能及び耐久性メトリクスは、上記の表8で提供されている。ASTの前（「BOT」）及びASTの後（「AST後」）に取られた、H<sub>2</sub>/空気分極曲線が、図11Bに示される。

## 【0120】

## 実施例11

実施例11を、触媒が、比較例Cについて説明された方法を使用して、アニーリングの後に脱合金化されたということを除いて、実施例10について説明されたように、全体的に調製した。

## 【0121】

実施例11を、XRF組成分析が脱合金化の後に行われなかったということを除いて、実施例10について説明されたように分析した。上記の表7は、実施例10から推定される、実施例11に対するPt及びNi担持量、並びに、Pt:Ir重量比を列挙している。理論により束縛されることなく、脱合金化は、主としてPtNiIr触媒からNiを除去し、そのため、Pt及びNi担持量、並びに、Pt:Ir重量比は、投入材料（実施例10）から不变である。触媒性能及び耐久性メトリクスは、上記の表8で提供されている。ASTの前（「BOT」）及びASTの後（「AST後」）に取られた、H<sub>2</sub>/空気分極曲線が、図11Cに示される。

## 【0122】

本開示の予想可能な修正及び改変が、本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、当

業者には明らかとなろう。本発明は、例解目的で本出願において論述されている実施形態に限定されるべきではない。

【図 1】

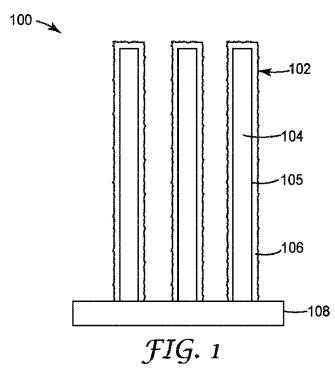


FIG. 1

【図 2】

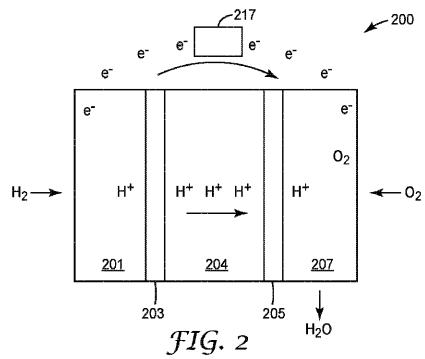


FIG. 2

【図 3 A】

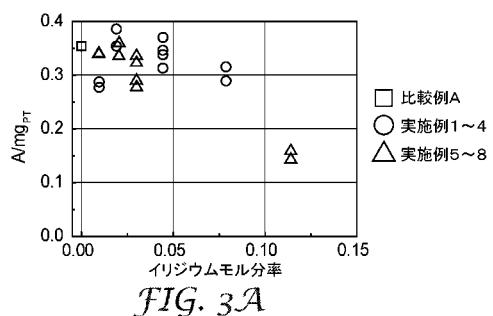


FIG. 3A

【図 3 B】

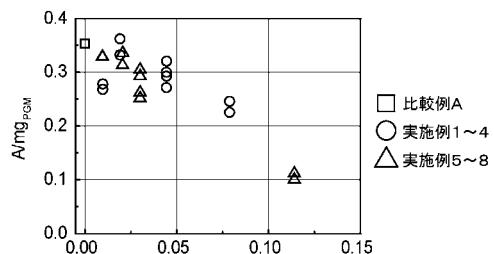


FIG. 3B

【図 3 C】

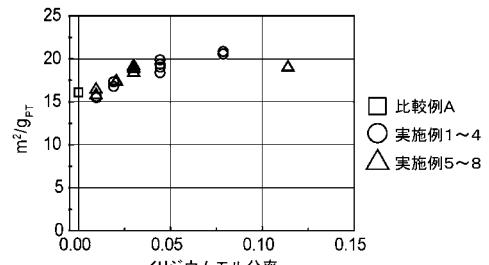


FIG. 3C

【図 3 D】

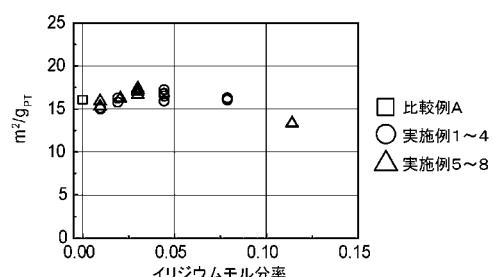


FIG. 3D

【図 3 E】

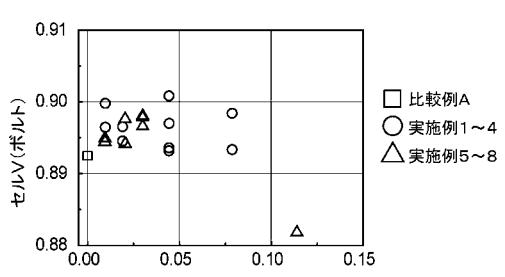


FIG. 3E

【図 4 A】

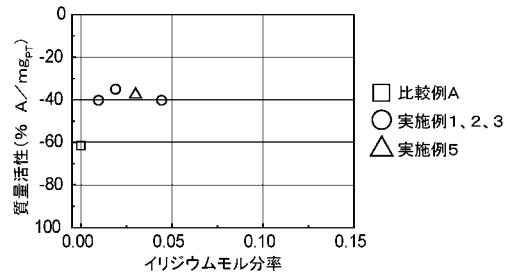


FIG. 4A

【図 4 B】

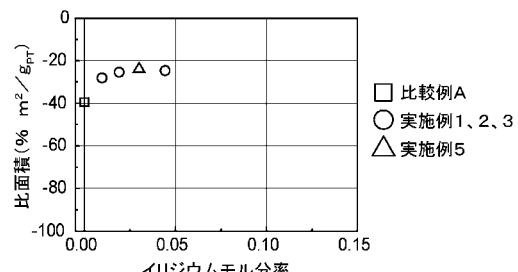


FIG. 4B

【図 4 C】

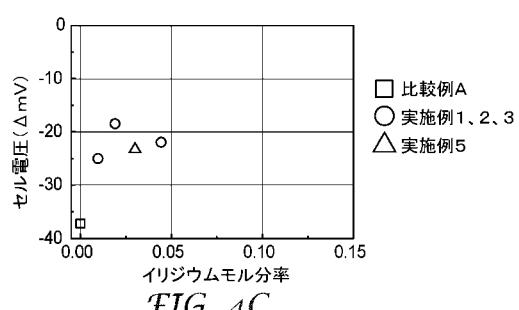


FIG. 4C

【図 5 A】

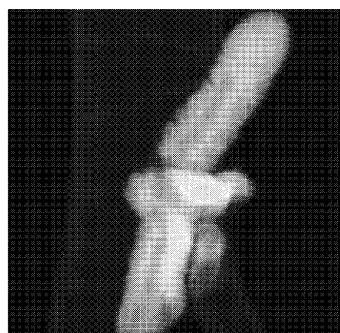


FIG. 5A

【図 5 B】

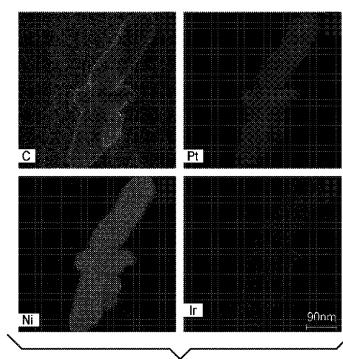


FIG. 5B

【図 6 A】

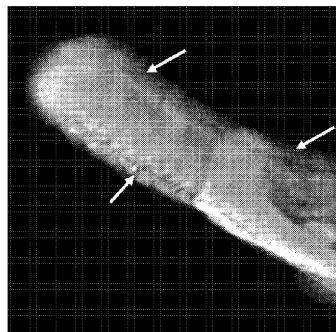


FIG. 6A

【図 7 A】

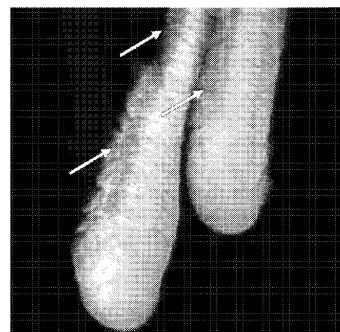


FIG. 7A

【図 6 B】

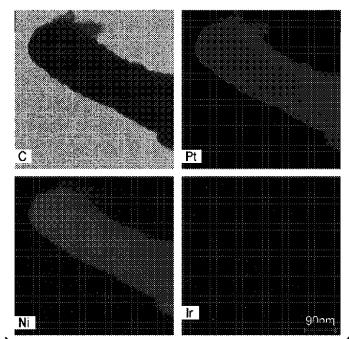


FIG. 6B

【図 7 B】

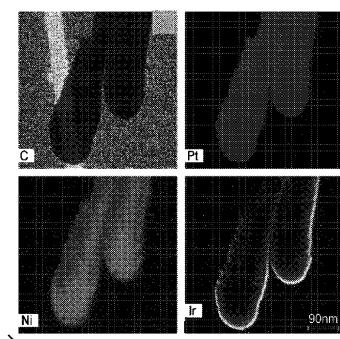


FIG. 7B

【図 8 A】

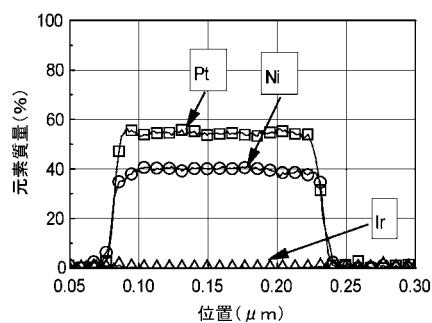


FIG. 8A

【図 8 B】

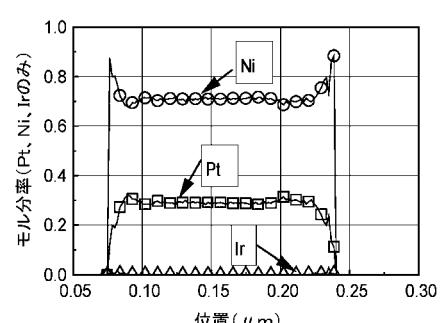


FIG. 8B

【図 8 C】

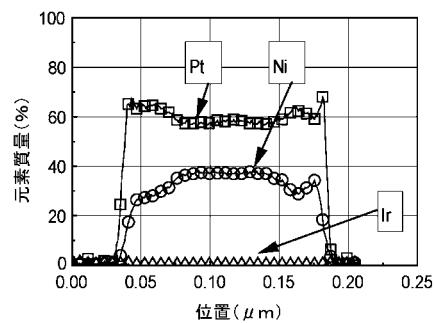


FIG. 8C

【図 8 D】

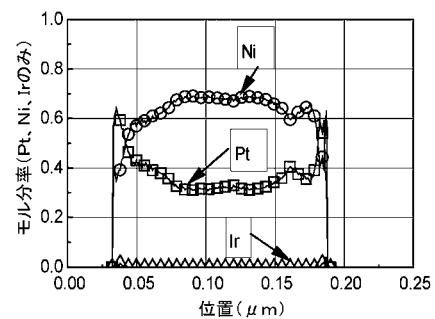


FIG. 8D

【図 8 E】

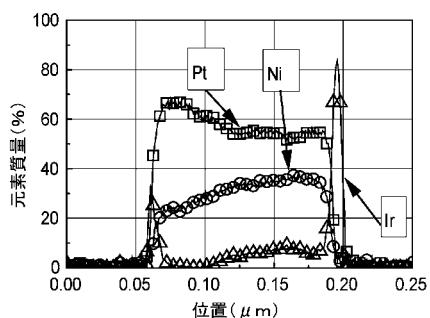


FIG. 8E

【図 8 F】

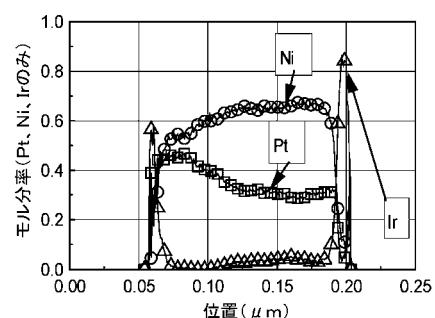


FIG. 8F

【図 9】

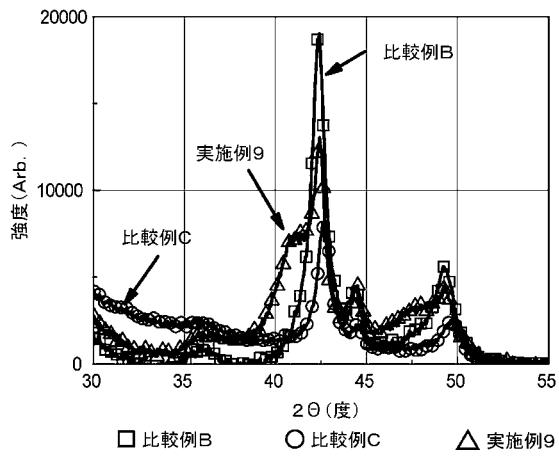


FIG. 9

【図 10 A】

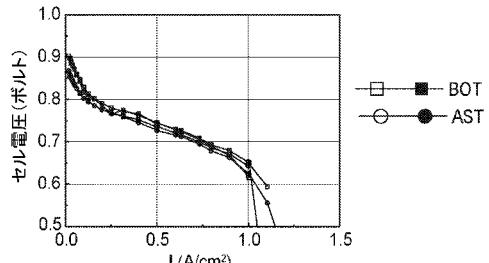


FIG. 10A

【図 10 B】

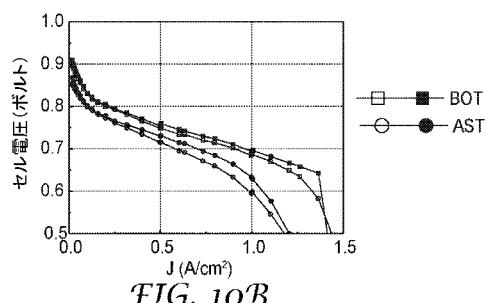


FIG. 10B

【図 10 C】

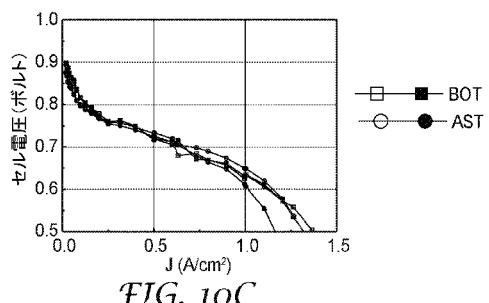


FIG. 10C

【図 1 1 A】

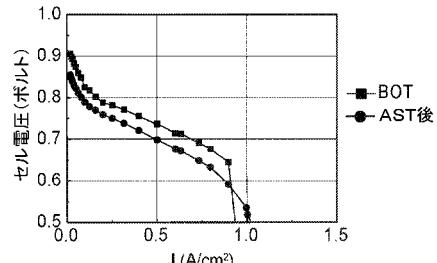


FIG. 11A

【図 1 1 B】

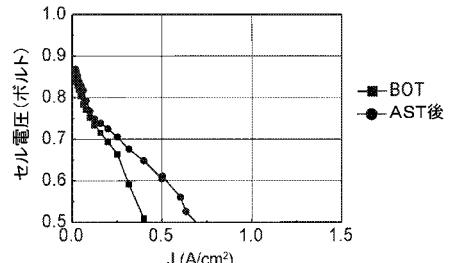


FIG. 11B

【図 1 1 C】

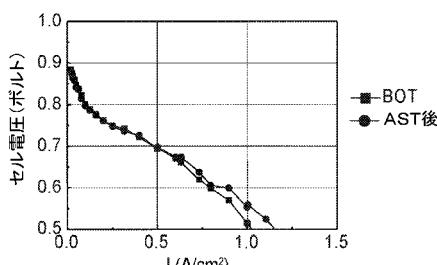


FIG. 11C

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2017/056094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. H01M4/92 H01M4/98 H01M4/88 B01J37/34  
ADD. H01M8/1018 B01J37/00 B01J37/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01M B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2014/171290 A1 (LOPEZ MARCO [DE] ET AL) 19 June 2014 (2014-06-19) claims 1,3,4,22,24,25; examples 1,4 paragraphs [0001] - [0004], [0080], [0093]	1-6,8-14
A	----- US 2010/304268 A1 (KAWAMURA TETSUO [US] ET AL) 2 December 2010 (2010-12-02) claim 1 paragraphs [0007], [0012] - [0015]	7
A	----- US 2009/127094 A1 (BOTTE GERARDINE G [US]) 21 May 2009 (2009-05-21) paragraphs [0013] - [0015], [0032], [0045] example 33	1-14
	----- -/-	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

15 November 2017

27/11/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Jacquinot, Patrick

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2017/056094

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2010/047668 A1 (STEINBACH ANDREW J L [US] ET AL) 25 February 2010 (2010-02-25) paragraphs [0035], [0038] - [0041], [0054], [0062] -----	1-6,8-14
A	US 2014/246304 A1 (DEBE MARK K [US] ET AL) 4 September 2014 (2014-09-04) paragraphs [0019] - [0026], [0061] - [0067], [0124] - [0128] paragraphs [0027] - [0035] -----	7 1-6,8, 10-14 7,9
Y	US 2015/311536 A1 (ATANASOSKA LJILJANA L [US] ET AL) 29 October 2015 (2015-10-29) paragraphs [0006] - [0011], [0023] - [0026] -----	1-6,8, 10-14 7,9
A		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International application No	
Information on patent family members				PCT/US2017/056094	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
US 2014171290 A1	19-06-2014	DE 102013225764 A1		18-06-2014	
		US 2014171290 A1		19-06-2014	
US 2010304268 A1	02-12-2010	US 2010304268 A1		02-12-2010	
		WO 2010138690 A1		02-12-2010	
US 2009127094 A1	21-05-2009	CA 2542313 A1		21-04-2005	
		US 2005211569 A1		29-09-2005	
		US 2009127094 A1		21-05-2009	
		WO 2005035444 A2		21-04-2005	
US 2010047668 A1	25-02-2010	CN 102132447 A		20-07-2011	
		EP 2338193 A1		29-06-2011	
		JP 5580312 B2		27-08-2014	
		JP 2012501062 A		12-01-2012	
		US 2010047668 A1		25-02-2010	
		WO 2010025118 A1		04-03-2010	
US 2014246304 A1	04-09-2014	CA 2851494 A1		18-04-2013	
		CN 103857831 A		11-06-2014	
		EP 2766515 A1		20-08-2014	
		EP 3222752 A1		27-09-2017	
		JP 6050367 B2		21-12-2016	
		JP 2015501374 A		15-01-2015	
		JP 2017095800 A		01-06-2017	
		US 2014246304 A1		04-09-2014	
		WO 2013055533 A1		18-04-2013	
US 2015311536 A1	29-10-2015	CA 2895422 A1		26-06-2014	
		CN 104884161 A		02-09-2015	
		EP 2934744 A1		28-10-2015	
		JP 2016503723 A		08-02-2016	
		KR 20150098647 A		28-08-2015	
		US 2015311536 A1		29-10-2015	
		WO 2014099790 A1		26-06-2014	

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 01M 4/92 (2006.01)	H 01M 4/92	
H 01M 4/88 (2006.01)	H 01M 4/88	

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(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 33427  
, 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 33427  
, 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 9902

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA11 BA08A BA08B BB02A BB02B BC68A BC68B BC74A  
BC74B BC75A BC75B CC32 DA05 EA03X EA03Y EB15X EB15Y EC28  
EE09 FB02 FB29 FC08  
5H018 EE02 EE03 EE04 HH03 HH05  
5H126 BB06