

(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2009-534177

(P2009-534177A)

(43) 公表日 平成21年9月24日(2009.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 J 37/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/02 3 O 1 P	4 G 1 6 9
<b>B O 1 J 27/24 (2006.01)</b>	B O 1 J 27/24 M	5 H O 1 8
<b>H O 1 M 4/88 (2006.01)</b>	H O 1 M 4/88 K	5 H O 2 6
<b>H O 1 M 8/10 (2006.01)</b>	H O 1 M 8/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

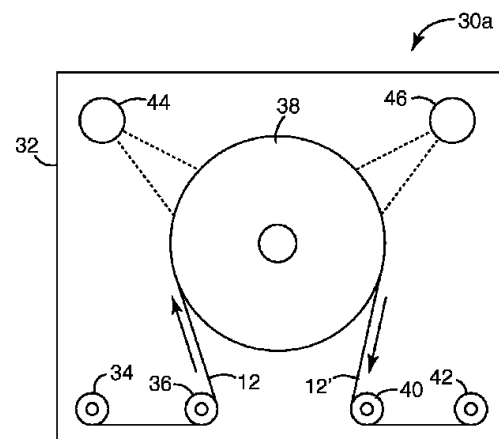
(21) 出願番号	特願2009-506681 (P2009-506681)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成19年4月9日 (2007.4.9)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成20年10月15日 (2008.10.15)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/066247		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02007/140051		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成19年12月6日 (2007.12.6)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	11/379, 518		ム センター
(32) 優先日	平成18年4月20日 (2006.4.20)	(74) 代理人	100099759
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素還元性触媒層の製造方法

## (57) 【要約】

酸素還元性触媒層が、物理的蒸着および熱処理を用いて基材上に配置された触媒物質膜を含む酸素還元性触媒層、ならびにその酸素還元性触媒層の製造方法。触媒物質膜は、白金を実質的に含まない遷移金属を含む。含窒素ガスを含む処理環境中で、物理的蒸着および熱処理の少なくとも1つを実施する。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

白金を実質的に含まない遷移金属を含む第 1 ターゲットから基材上に触媒物質を物理的に蒸着させること、および

当該触媒物質を熱処理することを含む製造方法であって、前記物理的蒸着および前記熱処理の少なくとも 1 つを含む窒素ガスを含む処理環境中において実施する、酸素還元性触媒層の製造方法。

**【請求項 2】**

前記遷移金属は貴金属類を実質的に含まない、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記遷移金属は、鉄、コバルトおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記触媒物質は、炭素を含む第 2 ターゲットから基板上へ更に物理的に蒸着される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記第 1 ターゲットおよび前記第 2 ターゲットからの物理的蒸着はほぼ同時に実施される、請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記物理的蒸着および前記熱処理はほぼ同時に実施される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記熱処理は、少なくとも約 350 の温度で実施される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記温度は少なくとも約 600 である、請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記窒素ガスは、窒素、アンモニア、芳香族窒素化合物類、アセトニトリル、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記基材は、ナノ構造薄膜基材類、マイクロ構造薄膜基材類、炭素含有基材類、炭素含有織布類、炭素含有不織布類、亜酸化チタンセラミックス、ナノ酸化スズ膜類、ナノ酸化チタン膜類、非皮膜系炭素含有粒子類および粉末類、炭素含有繊維類、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 11】**

得られた前記酸素還元性触媒層が耐食性を有する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 12】**

白金を実質的に含まない遷移金属を含む触媒物質を、基材上に物理的に蒸着させること、および

当該触媒物質を熱処理することを含む製造方法であって、前記物理的蒸着および前記熱処理の少なくとも 1 つを含む窒素ガスを含む処理環境中において実施する、酸素還元性触媒層の製造方法。

**【請求項 13】**

前記遷移金属は貴金属類を実質的に含まない、請求項 12 に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記遷移金属は、鉄、コバルトおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 12 に記載の方法。

**【請求項 15】**

前記物理的蒸着および前記熱処理はほぼ同時に実施される、請求項 12 に記載の方法。

**【請求項 16】**

炭素、および白金を実質的に含まない遷移金属を含む複合カソードから、基材上に触媒物質を物理的に蒸着させること、並びに

10

20

30

40

50

前記触媒物質を熱処理することを含む製造方法であって、前記物理的蒸着および前記熱処理の少なくとも１つを含む窒素ガスを含む処理環境中において実施する、酸素還元性触媒層の製造方法。

【請求項１７】

前記遷移金属は貴金属類を実質的に含まない、請求項１６に記載の方法。

【請求項１８】

前記遷移金属は、鉄、コバルトおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項１６に記載の方法。

【請求項１９】

前記物理的蒸着および前記熱処理はほぼ同時に実施される、請求項１６に記載の方法。

10

【請求項２０】

前記窒素ガスは、窒素、アンモニア、芳香族窒素化合物類、アセトニトリル、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項１６に記載の方法。

【請求項２１】

前記基材は、ナノ構造薄膜基材類、マイクロ構造薄膜基材類、炭素含有基材類、炭素含有織布類、炭素含有不織布類、亜酸化チタンセラミックス、ナノ酸化スズ膜類、ナノ酸化チタン膜類、非皮膜系炭素含有粒子類および粉末類、炭素含有繊維類、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項１６に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【０００１】

本発明は、エネルギー省により授与された協力協定（Cooperative Agreement）D E - F C 3 6 - 0 3 G 0 1 3 1 0 6 の下で米国政府の支援によりなされたものである。米国政府は、本発明において特定の権利を有している。

【０００２】

本明細書にて、同時係属の米国特許出願第１１／３７９５２３号（同日付の出願）（代理人整理番号６１９５ＵＳ００２）（名称「酸素還元性触媒層」）を参照する。

【０００３】

本発明は、燃料電池などの電気化学的デバイスにて使用するための膜電極アセンブリに関する。特に、本発明は、膜電極アセンブリにて使用するための触媒層の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【０００４】

燃料電池は、水素などの燃料と、酸素などの酸化剤との触媒反応的組み合わせによって使用可能な電気を生成する電気化学的デバイスである。従来の発電装置、例えば内燃機関発電機と対照的に、燃料電池は燃焼を利用しない。そのようなものであるから、燃料電池は有害排出物をほとんど作り出さない。燃料電池は、水素燃料および酸素を直接に電気に変換し、内燃機関発電機と比較してより高効率で稼動できる。

【０００５】

燃料電池、例えばプロトン交換膜（PEM）燃料電池は典型的には、一対の触媒層の間に配置された電解質膜により形成された膜／電極接合体（MEA）を具備し、触媒層は一対の気体拡散層の間に対応して配置される。前記電解質膜の各側面は、アノード部分およびカソード部分と呼ばれる。典型的PEM燃料電池では、水素燃料は前記アノード部分に導入され、そこで、水素が反応し、プロトンおよび電子に分離する。前記電解質膜は、プロトンのカソード部分に運び、一方で外部回路を貫流する電子の流れをカソード部分に生じさせ、電力を提供する。酸素が、前記カソード部分に導入され、プロトンおよび電子と反応し、水および熱を生じる。

40

【０００６】

PEM燃料電池を商業的に応用する上で一般的に障害となるのは、触媒層の性能である。そのコストにもかかわらず、白金は現在、触媒層のための材料として選択される。しか

50

し、望ましい作動電圧を得るためには、触媒層に大量の白金が必要とされるが、このことは材料コストを増大させる。更に、高電圧において、白金は水および／または酸素と反応し、そのため酸素還元反応において、その触媒活性を阻害する酸化被膜が生じる可能性がある。このため、代替りの触媒物質、およびそのような材料からコスト、性能、および耐久性の観点から利点を提供する触媒層を製造する方法が必要とされている。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、酸素還元性触媒層の製造方法に関する。その方法は、白金を実質的に含まない遷移金属を含むターゲットから基材上に触媒物質を物理的に蒸着させることを含む。前記方法は、前記触媒物質を熱処理することを更に含む。含窒素ガスを含む処理環境中で、物理的蒸着および熱処理の少なくとも１つを実施する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

添付の図面は、本発明のいろいろな実施形態を示すが、考察において記載したように、他の実施形態もまた考えられる。いかなる場合も、本開示は、代表として提示するものであって、限定としてではない。本発明の範囲および主要な精神に含まれる多数の他の変更および実施形態が、当業者によって考案されうることを理解されたい。図面は尺度どおりに描かれていないことがある。同様の参照番号が、同様の部分を示すために複数の図面を通じて使用されている。

【0009】

図１は、触媒層１０（本発明の方法によって製造された酸素還元性触媒層）の断面である。触媒層１０は、基材１２および膜１４を含み、かつPEM燃料電池内（例えば、MEA内のカソード触媒層）に用いるのに好適である。基材１２は表面１６を含み、膜１４は表面１６上に配置される。膜１４は、白金を実質的に含まない触媒物質を組成的に含み、かつ後述するように、物理的蒸着（PVD）プロセスおよび熱処理の組み合わせにより形成される。その結果、白金を実質的に含まない（本明細書では、触媒層１０内で約５マイクログラム/cm<sup>2</sup>以下の白金を意味するものとして定義される）けれども、触媒層１０は酸素を還元するための良好な触媒活性を示す。

【0010】

図２は、触媒層１０を製造するための方法１８のフローチャートであり、工程２０～２８を含む。方法１８ではまず、物理的蒸着（PVD）システム内に「第１処理環境」を生成し（工程２０）、当該PVDシステムは、炭素ターゲットおよび白金を実質的に含まない遷移金属ターゲットを含む。第１処理環境は、PVDシステムを減圧（例えば、約０．００７Pa（ $1 \times 10^{-5}$  トール）以下）まで排気することかつ次に、作業圧力に到達するまでガスを導入することによって生成する。第１処理環境のために好適な作業圧力の例は、約０．０７Pa（０．５ミリトル）～約０．７Pa（５ミリトル）の範囲で変動する。

【0011】

第１処理環境のために好適なガスの例としては、含窒素ガス、酸素、水蒸気、水素、アルゴン、およびこれらの組み合わせが挙げられる。第１処理環境のために特に好適なガスの例としては、窒素、アンモニアなどの含窒素ガス、含窒素揮発性有機化合物類（例えば、ピリジン、アセトニトリル、ピロール、ピロリジン、およびキノリン）およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0012】

次に、基材１２をPVDシステム（工程２２）に通し、それによって基材１２を第１処理環境にさらす。基材１２のための好適な材料の例としては、ナノ構造薄膜基材類（例えば、米国特許第５，３３８，４３０号（パルソナーズ（Parsonage）ら）、および米国特許第４，８１２，３５２号および米国特許第５，０３９，５６１号（デーブ（Debe））にて開示された基材類）、マイクロ構造薄膜基材類（例えば、米国特許第６，１３６，４１

10

20

30

40

50

2号(スピワック(Spiewak)ら)にて開示された基材類)、炭素含有基材類、炭素含有織布類、炭素含有不織布類、亜酸化チタンセラミックス(例えば、「エボネックス(EBONEX)」の商標名にて、エボネックス社(ミシガン州メルヴィンデール)から市販されているセラミックス)、ナノ酸化スズ膜類、ナノ酸化チタン膜類、非皮膜系炭素含有粒子類および粉末類、炭素含有繊維類、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0013】

このような物質は、熱的に安定しており、後続熱処理の高温に耐える。本明細書で使用する時、用語「熱的に安定な」とは、少なくとも約350、より望ましくは少なくとも約500の温度において、2時間までの継続時間で、実質的に劣化することなく耐える材料の能力を示す。

10

#### 【0014】

次に、PVDシステムでは、第1処理環境(工程24)の物理的プロセス(例えば、スパッタリングおよびカソードアーク)による蒸気相中での原子発生を通じて、触媒物質が基材12上に堆積される。例えば、スパッタリングプロセス中、第1処理環境のガスに電界を印加し、これによりイオン化原子の自続プラズマが生じる。イオン化原子は、炭素ターゲットおよび遷移金属ターゲットに衝突し、それによって炭素原子および遷移金属原子を追い出す。次に、追い出された原子は基材12へと移動し、基材上でそれらはガス原子と共に凝縮する。これより触媒物質の膜14が基材12の表面16上に形成される。代替的实施形態では、炭素および遷移金属の成膜は、2つの別個のシステムにおいて連続して実施されてよい。

20

#### 【0015】

基材12が粉末または粒子から得られる実施形態では、粉末または粒子が、PVDプロセス中に攪拌によって移動してよい。好適な攪拌プロセスの一例は、米国特許公開番号第2005/0095189号(ブレイ(Brey)ら)に記載されている。得られる触媒物質でコーティングされた粉末または粒子は、更に、平面基材類および平面膜類に対して本明細書中に記載されているように活性化される。

#### 【0016】

上述したように、遷移金属ターゲットは、白金を実質的に含まない。更に、一実施形態では、遷移金属ターゲットもまた、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、および銀などのあらゆる貴金属類を実質的に含まない。貴重材料は材料コストが高く、かつ望ましい作動電圧および作動電流を得るためには、大量に必要とされる。それに対して、遷移金属ターゲットのための好適な遷移金属の例としては、鉄、コバルト、およびこれらの組み合わせが挙げられる。これらの好適な遷移材料は貴金属類よりも安上がりであり、それによって製造中の材料コストが低減する。

30

#### 【0017】

膜14は、基材12上に炭素原子、イオン化原子、および遷移金属原子が凝縮することにより形成されるために、触媒物質は、炭素、遷移金属、および堆積したガス原子(例えば、窒素)を組成的に含む。それゆえに、膜14の触媒物質もまた、白金を実質的に含まない(かつ一実施形態では、あらゆる貴金属類をも有しない)。膜14の触媒物質のための特に好適な組成物の一例は、化学式 $C_{1-x-y}N_xM_y$  ( $x+y<1$ )で表してよく、式中、 $M_y$ は鉄、コバルト、およびこれらの組み合わせなどの非白金遷移金属である。

40

#### 【0018】

膜14の触媒物質中の炭素原子濃度の好適例は、約50.0%~約99.8%の範囲で変動し、特に好適な炭素原子濃度は、約80.0%~約95.0%の範囲である。膜14の触媒物質中の窒素原子濃度の好適例は、約0.1%~約45.0%の範囲で変動し、特に好適な炭素原子濃度は、約4.0%~約20.0%の範囲である。膜14の触媒物質中の遷移金属原子濃度の好適例は、約0.01%~約15.0%の範囲で変動し、特に好適な炭素原子濃度は、約2.0%~約10.0%の範囲である。

#### 【0019】

50

典型的には、PVD処理で材料の薄層を一回通過で堆積させる。本発明に関して、堆積される膜14の厚さは、電力設定、第1処理環境内のガスの組成および濃度、並びに基材12のラインスピードなどのPVDパラメータに基づいて変更できる。従って、堆積される膜14の厚さを増大させるためには、膜14の好適な厚さが得られるまで、基材12を複数回PVDシステムに通過させる（架空矢印25で表されるように）。それゆえに、膜14のための好適な厚みの例は、約10ナノメートル～約5,000ナノメートルの範囲で変動し、特に好適な厚みは、約100ナノメートル～約500ナノメートル（平面相当）の範囲である。

#### 【0020】

一旦、膜14を基材12上に堆積したら、次に、得られたコーティング基材（本明細書において「12」として参照される）を熱処理システム内に設置し、かつ熱処理システム内に第2処理環境を生じさせる（工程26）。前記熱処理システムは、対流式オープンまたは石英管状炉などの任意のタイプの好適な加熱システムであってよい。後述するように、一実施形態では、熱処理システムは、PVDシステム内に配置される発熱体である。これにより、PVD処理（工程24）および熱処理（工程28、下記に記載される）を単一装置内にて実質的に同時に実施することができる（下の図4に示す通り）。

#### 【0021】

第2処理環境は、処理ガスを熱処理システム内へ導入して、実質的に残留ガスをパージすることによって生成される。第2処理環境のための好適な、および特に好適な処理ガスの例としては、上述した第1処理環境のための好適な、および特に好適なガスが挙げられる。触媒物質内の窒素原子が、触媒層10の触媒活性を増大させると考えられている。従って、第1処理環境および第2処理環境の少なくとも1つは、含窒素ガスを含む。それゆえに、含窒素ガスを含む処理環境は、PVDプロセスまたは熱処理のいずれか一方の間に生成されてよい。一実施形態では、含窒素ガスを含む処理環境は、PVDプロセス中および熱処理中の両方で生成される。

#### 【0022】

一旦第2処理環境が生じたら、次に、当該第2処理環境中にて膜14の触媒物質を熱的に処理される（工程28）。前記熱処理は、種々の熱プロファイルおよび/または複数工程にて実施してよい。例えば、温度は、処理温度に到達するまで、所定の速度（例えば、6 / 分）にて昇温させてよく、かつ次に処理温度にて所望の継続時間（例えば、15分間）保持してよい。好適な処理温度の例としては、少なくとも約350 の温度が挙げられ、より好適な処理温度の例としては、少なくとも約600 の温度が挙げられ、更により好適な処理温度の例としては、少なくとも約900 の温度が挙げられる。

#### 【0023】

第2処理環境のために採用されたガス組成は更に、2つまたはそれ以上の工程を設ける熱処理プロセス中に変更してよい。例えば、アンモニアおよび水素の第1ガス組成を含む処理環境を第1熱処理工程（例えば、約350 ～約600 の温度まで加熱すること）のために使用することができ、かつアンモニアおよび窒素の第2ガス組成を含む処理環境を第2熱処理工程（例えば、約600 まで加熱すること）のために使用することができる。

#### 【0024】

一旦熱処理が完了したら、次に得られた触媒層10をPEM燃料電池において使用するために熱処理システムから取り出してよい。PVD処理と熱処理との組み合わせにより、触媒層10は酸素を還元することにおいて良好な触媒活性を示す。触媒層10の好適な酸素還元性触媒活性の例としては、可逆水素電極（RHE）に対して、0.6ボルトで少なくとも約0.02ミリアンペア/平方センチメートル（mA/cm<sup>2</sup>）が挙げられ、触媒層10の特に好適な酸素還元性触媒活性の例としては、少なくとも約0.05 mA/cm<sup>2</sup> が挙げられる。

#### 【0025】

更に、膜14の触媒物質のための上述の好適な原子濃度により、触媒層10は酸性環境

10

20

30

40

50

(例えば、燃料電池)の使用において耐食性を有することが可能になる。本明細書で使用する時、用語「耐食性を有する」とは、0.5モル濃度の硫酸( $H_2SO_4$ )溶液に少なくとも一週間曝露後、触媒層10が炭素、窒素、および遷移金属について、少なくとも上述の好適な原子濃度を保持する能力を指す。更に、触媒物質が白金を実質的に含まず、かつ一実施形態では、貴金属類を実質的に含まないために、触媒層10の材料コストが低減される。

#### 【0026】

図3Aおよび図3Bは、それぞれPVDシステム30aおよび30bの概略図であり、それは、基材12上に触媒物質を物理的に蒸着させるための代替システムであって、方法18の工程24(上記図2に示す)に準じる。図3Aに示すように、PVDシステム30aは、チャンバ32、供給ロール34および36、支持ホイール38、取り出しロール40および42、炭素ターゲット44、および遷移金属ターゲット46を含む。PVDシステム30aのための好適なシステムの例は、米国特許第5,643,343号および米国特許第5,711,773号(セリファノフ(Selivanov)ら)に開示される、DCマグネトロン・スパッタリング・システムおよびパルス・カソード・アーク装置のシステムを含み、それらは炭素ターゲット44および遷移金属ターゲット46を含むように変更されている。

10

#### 【0027】

チャンバ32は、方法18の工程20(上記図2に示す)に準じ、そこで第1処理環境を発生させるPVDチャンバである。供給ロール34および36、支持ホイール38、および取り出しロール40および42は、PVD処理中に、基材12のためのウェブ経路を提供するロールである。炭素ターゲット44および遷移金属ターゲット46は、支持ホイール38に隣接して配置され、基材12が支持ホイール38の周囲を(図3Aの時計回りの方向で)回転する際に、それぞれが炭素原子および遷移金属原子を基材12上に物理的に蒸着される。

20

#### 【0028】

更に図3Aに示すように、炭素ターゲット44は、遷移金属ターゲット46の上流に位置している。その結果、炭素ターゲット44により、遷移金属ターゲット46が遷移金属原子を堆積する前に、炭素原子が基材12上に堆積される。基材12が炭素ターゲット44の下を通過する際に、弾き出された炭素原子が基材12へと移動し、そこでそれらはイオン化原子と共に凝縮する。続いて、次に、基材12が遷移金属ターゲット46の下を通過する際に、弾き出された遷移金属原子が基材12へと移動し、そこでそれらはイオン化窒素原子と共に、予め凝縮させた炭素/窒素原子の上に凝縮する。

30

#### 【0029】

一般に、この2段階堆積工程は、膜14のために2つの層を提供し、基材12の表面16上に配置された下層は、炭素およびガス原子(例えば、窒素)を一般的に含み、上層は遷移金属およびガス原子(例えば、窒素)を一般的に含む。しかし、相当量の混合が、膜14の上層と下層との間で生じることに注意されたい。更に、上述したように、2段階堆積工程を複数回実施して、基材12上に堆積された触媒物質の量を増加させてよい。PVD処理後、次に、得られたコーティング基材12'は取り出しロール42で受け取られ、熱処理システム(図示せず)へと運ばれる。

40

#### 【0030】

基材12が、炭素粒子、炭素粉末、または炭素繊維として提供される代替的实施形態においては、基材12が、炭素ターゲットとして機能してよく、それによって炭素ターゲット44の必要性を排除してよい。本実施形態では、イオン化ガス原子が炭素原子を基材12から弾き出し、表面16上において、遷移金属原子およびイオン化ガス原子と共に凝縮し、それによって膜14が形成される。

#### 【0031】

図3Bに示すように、PVDシステム30bは、PVDシステム30aと同一の構成要素を含み、炭素ターゲット44および遷移金属ターゲット46が複合カソード48によ

50

て置き換えられている点を除いて、一般に、同様に稼動する。複合カソード４８は、炭素ターゲットおよび遷移金属ターゲットを含む単一構成要素であり、それによって、炭素原子および遷移金属原子をほぼ同時に基材１２上に堆積させる。本実施形態では、ＰＶＤプロセス中、弾き出された炭素原子および遷移金属原子が、ほぼ同時に基材１２へと向い、そこでそれらはイオン化窒素原子と共に凝縮する。その結果、膜１４は、炭素、窒素、および遷移金属の実質的に均質な混合物を含む単一層である。

#### 【００３２】

複合カソード４８のための好適な構成の一例としては、遷移金属ワイヤを挿入するためのドリル穴を有するグラファイト・炭素ターゲットが挙げられる。本実施形態では、遷移金属ターゲットは、遷移金属ワイヤの複数の副ターゲットで実際に構成されている。グラファイト・炭素ターゲットおよび遷移金属ワイヤの相対的表面積は、一般に、堆積される炭素対遷移金属の比率を決定する。例えば、複合カソード４８は、炭素／グラファイト・シリンダーから形成されてよい。次に、シリンダーの断面表面に穴を開けて、次に、遷移金属ワイヤをドリル穴に固定する。

#### 【００３３】

好適な炭素／グラファイト・シリンダーの例としては、「ＦＲＡＧＥ ＳＦＧ２」の商標名にてポコ・グラファイト社（Poco Graphite）（テキサス州デケーター）から市販されているグラファイトカソードが挙げられる。好適な遷移金属ワイヤの例としては、アルファ・アイサー（Alpha Aesar）（マサチューセッツ州、ワードヒル）から市販されている鉄線が挙げられる。複合カソード４８の好適な寸法は、３３ミリメートル直径の炭素／グラファイト・シリンダーを含み、各々が長さ１センチメートル、直径１～２ミリメートルである、多数の（例えば、２５～５０ワイヤ）遷移金属ワイヤと相互貫入している。

#### 【００３４】

複合カソード４８のための別の好適な構成の一例としては、炭素ターゲットが遷移金属によってドーブされた混合ターゲットが挙げられる。例えば、炭素粒子および遷移金属粒子を共にホットプレスして、混合ターゲットを作製してよい。これにより、炭素原子および遷移金属原子がほぼ同時に基材１２に向かって移動できる。

#### 【００３５】

図４は、方法５０のフローチャートであり、これは上記図２に示す方法１８の代わりになるものである。図４に示すように、方法５０は工程５２～５６を含み、かつまず、ＰＶＤシステム（例えば、ＰＶＤシステム３０ａまたは３０ｂ）内で処理環境を生成することを伴う。前記処理環境は、第１処理環境について方法１８の工程２２で上述したのと同様に生成される。

#### 【００３６】

図４に示す実施形態では、ＰＶＤシステムは、発熱体をも含み（図３Ａまたは図３Ｂには図示せず）、ＰＶＤプロセス中に触媒物質を熱処理する。好適な発熱体の一例としては、基材１２がその上を通過する（または非連続プロセスにおいてはその上に置かれる）加熱プレートが挙げられる。加熱プレートは、基材１２を伝導的に加熱し、それによって、触媒物質が堆積した際に、それを熱処理する。発熱体のための好適な処理温度の例としては、少なくとも約３５０の温度が挙げられ、より好適な処理温度の例としては、少なくとも約６００の温度が挙げられる。

#### 【００３７】

一旦処理環境を生成したら、基材１２をＰＶＤシステム（工程５４）に通し、それによって基材１２を処理環境および発熱体にさらす。望ましくは、基材１２を発熱体に十分な持続時間曝露し、基材１２を処理温度まで加熱する。次に、ＰＶＤシステムは、ＰＶＤプロセスによって触媒物質を基材１２上に堆積する。これは、基材１２が処理環境内に配置されている間で、かつ発熱体が堆積した触媒物質を熱処理している間に生じる（工程５６）。その結果、ＰＶＤプロセスと熱処理とがほぼ同時に実施され、これにより、触媒層１０を作製するための所要時間が短縮される。

#### 【００３８】

10

20

30

40

50



統合された P V D 処理 / 熱処理の後、触媒層 10 を P V D システムから取り出して、それに続いて P E M 燃料電池にて使用してよい。上述したように、方法 50 に従って形成して得られた触媒層 10 もまた、酸素を還元するための良好な触媒活性を示し、耐食性であり、かつ白金および / または貴金属類を実質的に含まない。

#### 【 0 0 3 9 】

触媒物質を P V D 堆積させるための基材として、粒子または粉末を用いる本発明の実施形態においては、当技術分野において既知の手段によって、熱処理し、P V D 処理した粒子または粉末を燃料電池に使用するための触媒層にすることができる。例えば、粉末粒子は、水性ナフィオン ( NAFION ) 分散体などの電解質材料と混合して、インクを形成することができる。このインクはその後、膜またはガス拡散層 ( G D L ) 上に堆積される。前記材料を G D L 上に堆積した場合、G D L は膜と接触して置かれる。

10

#### 【 0 0 4 0 】

図 5 は、外部電気回路 60 と共に使用する M E A 58 の模式図であり、M E A 58 は、本発明の方法 (例えば、方法 20 および方法 50 ) に従って形成された触媒層 10 を含む。M E A 58 は、P E M 燃料電池などの電気化学セルに用いるのに好適であり、かつアノード部分 62、カソード部分 64、電解質膜 66、アノード触媒層 68、並びにガス拡散層 70 および 72 を更に備える。アノード部分 62 およびカソード部分 64 は、一般に、M E A 58 のアノード側およびカソード側を指す。

#### 【 0 0 4 1 】

電解質膜 66 は、P E M などの任意の好適なイオン導電性膜であってもよい。電解質膜 66 に好適な材料の例としては、テトラフルオロエチレンと 1 種類以上のフッ素化酸官能性モノマーとのコポリマー等の酸官能性フルオロポリマー類が挙げられる。好適な市販材料の例としては、ナフィオン ( NAFION ) (デュポン・ケミカルズ ( DuPont Chemicals ) (デラウェア州ウィルミントン) から) の商標名のフルオロポリマー類が挙げられる。

20

#### 【 0 0 4 2 】

触媒層 10 は、電解質膜 66 とガス拡散層 72 との間に配置されたカソード触媒層であり、基材 12 はガス拡散層 72 と接触し、および膜 14 は電解質膜 66 と接触している。一実施形態では、基材 12 は、ガス拡散層 72 として機能する。M E A 50 のアセンブリにおいては、触媒層 10 の膜 14 は、電解質膜 66 と接触させて配置し、基材 12 がガス拡散層 72 と接触するようにする。これにより、電解質膜 66 とガス拡散層 72 との間に導電性接触が形成される。一実施形態では、触媒層 10 の触媒活性は、M E A 50 内に組み立てる前の、過剰な金属を除去する酸洗浄によって増加する。

30

#### 【 0 0 4 3 】

アノード触媒層 68 は、電解質膜 66 とガス拡散層 70 との間に配置され、ガス拡散層 70 は、M E A 58 のアノード部分 62 に位置する。ガス拡散層 70 および 72 はそれぞれ、炭素繊維組織体 (例えば、織布および不織布炭素繊維組織体) など、任意の好適な導電性多孔性基材であってもよい。またガス拡散層 70 および 72 は、疎水性を増加または付与するように処理されていてもよい。

#### 【 0 0 4 4 】

M E A 58 の動作中、アノード部分 62 においてガス拡散層 70 に水素燃料 (  $H_2$  ) が導入される。あるいは、M E A 58 は、メタノール、エタノール、ギ酸、および改質ガスなどの他の燃料源を使用してもよい。燃料は、ガス拡散層 70 を通過し、アノード触媒層 68 を通過する。アノード触媒層 68 において、燃料は水素イオン (  $H^+$  ) および電子 (  $e^-$  ) に分離される。電解質膜 66 は、水素イオンのみを通過させて、触媒層 10 およびガス拡散層 72 に到達させる。電子は一般に、電解質膜 66 を通り抜けることはできない。このように、電子は、電流の形で外部電気回路 60 内を流れる。この電流が、電動モータなどの電気負荷に電力を供給、あるいは蓄電池などのエネルギー蓄積装置に振り向けることができる。

40

#### 【 0 0 4 5 】

酸素 (  $O_2$  ) は、カソード部分 64 においてガス拡散層 72 に導入される。酸素は、ガ

50

ス拡散層 72 を通過して触媒層 10 の上に達する。触媒層 10 において、酸素、水素イオン、および電子が結合して、水と熱を生ずる。上述したように、触媒層 10 は酸素を還元するための良好な触媒活性 (MEA58 の効率を増大させる) を示す。更に、触媒層 10 は耐食性を有するので、触媒層 10 は、MEA58 内で長時間機能し得る。

#### 【実施例】

##### 【0046】

本発明は、本発明の範囲内での多数の変更や変化は当業者には明白であるため、例示のみを意図する次の実施例にてより詳細に記載される。特に記載のない限り、次の実施例にて報告されるすべての部分、百分率、および比率は、重量ベースであり、かつ、実施例にて使用されるすべての試薬は、後述の化学物質製造業者から入手であったか、または入手可能であり、または従来技術によって合成されてよい。

##### 【0047】

##### 実施例 1 および比較例 A

実施例 1 の MEA は、以下の手法に従って調製した。触媒層は、触媒物質を炭素不織布基材 (FC-H2315 の製品番号にて、フロイデンバーグ・不織布技術部門 (Freudenberg Non-Wovens Technical Division) (マサチューセッツ州ローウェル) から市販されている) 上へ物理的蒸着させることによって製造した。物理的蒸着は、米国特許第 5,643,343 号および米国特許第 5,711,773 号 (セリファノフ (Selifanov) ら) に記載されているパルス式カソードアーク・プラズマ発生装置にて、窒素ガスを含有する処理環境内で実施した。炭素および窒素を堆積させるためのシステムの使用については、アンドレイ・スタニシェフスキ (Andrei Stanishevsky) 著、「パルス式カソードアーク放電のプラズマによって堆積される擬似非晶質炭素および窒化炭素膜 (Quasiamorphous Carbon and Carbon Nitride Films Deposited from the Plasma of Pulsed Cathodic Arc Discharge)」(カオス、ソリトンおよびフラクタル (Chaos, Solitons and Fractals)、第 10 巻、2045 ~ 2066 ページ、1999 年) によって記載されている。

##### 【0048】

炭素ターゲットおよび遷移金属 (即ち、鉄) ターゲットを含有する複合カソードを含むように、そのシステムを変更した。複合カソードには、鉄 - ワイヤ・ターゲットを保持するための 56 個のドリル穴を断面表面に有する、33 ミリメートル直径のグラファイト - 炭素ターゲット (「GRADE SFG2」の商標名にてポコ・グラファイト社 (Poco Graphite) (テキサス州デケーター) から市販されている) を備えた。各々の鉄 - ワイヤ・ターゲットは、2.0 ミリメートル直径、1 - センチメートル長さ (アルファ・エイサー (Alpha Aesar) (マサチューセッツ州、ワードヒル) から市販されている) を有した。

##### 【0049】

システムを約  $0.007 \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-5}$  トール) 未満まで真空引きし、次に窒素ガスを導入して、約  $0.27 \text{ Pa}$  (2 ミリトール) ~  $0.39 \text{ Pa}$  (3 ミリトール) の任意の動作圧力を準備した。システムは、主キャパシタンス、補助キャパシタンスおよびイグニッションキャパシタンスをそれぞれ 2,200、185、および 10 マイクロファラッド; 主電圧、補助電圧およびイグニッション電圧をそれぞれ 250、300、および 700 ボルト; かつ約 4 ヘルツの放電周波数にて稼動させた。炭素不織布基材のウェブは、16 センチメートル/分 (24 インチ/分) のライン速度でシステムを 18 回通過させた。複数回通すことによって、基材の単位面積当たりに堆積される触媒物質の量を増やした。PVD プロセス完了後、システムに大気圧になるまで窒素ガスを充填し、コーティングされた基材を取り外した。

##### 【0050】

次に、石英管状炉 (「RTP600S」の商標名にてモジュラー・プロセス・テクノロジー (Modular Process Technology) (カルフォルニア州サンノゼ) から市販されている) 内にてコーティング基材を熱処理した。窒素ガスを炉に導入して、残留ガスをパージした。一旦残留ガスを実質的にパージしたら、熱処理に先立ち、および熱処理中に、炉内へ

連続的にアンモニアガスを導入することによって、第2処理環境を調製した。コーティング触媒を炉内に入れ、温度を6 /分の速度で処理温度900 に到達するまで昇温させた。次に、温度を900 にて15分間保持した。得られた触媒層の取り外しに先立って、それがほぼ室温に冷却されるまで炉内に保持した。

#### 【0051】

次に、一對のPEM(「ナフイオン(NAFION)112」の商標名にてデュポン・ケミカル社(DuPont Chemical Co.)(デラウェア州ウィルミントン)から市販されている)を、調製した触媒層(カソード触媒層として機能する)とアノード触媒層との間に設置した。アノード触媒層は、炭素-紙・ガス拡散層上にコーティングされた白金/炭素-分散インクを含む。炭素-紙・ガス拡散層は、ガス拡散ミクロ層を、疎水性処理した炭素繊維紙(「AVCARB P50炭素繊維紙」の商標名にてバラード・マテリアル・プロダクツ(Ballard Material Products)(マサチューセッツ州ローウェル)から市販されている)の片面にコーティングすることによって製作した。アノード触媒白金は、約0.3ミリグラムPt/平方センチメートル~約0.4ミリグラムPt/平方センチメートルの範囲で充填した。実施例1で得られたMEAを、約25%~約30%の圧縮にて、4重蛇行型フローフィールドを持つ50平方センチメートルの試験セル器具(フューエルセル・テクノロジー(Fuel Cell Technologies)(ニューメキシコ州アルバカーキ)から入手可能)へと組み上げた。

#### 【0052】

比較例AのMEAは、コーティング基材を熱処理しなかった点を除けば、実施例1のMEAについて上述したのと同様に調製した。従って、PVD処理後、コーティング基材を一對のPEMおよびアノード触媒層と共に直接組み立てて、比較例AのMEAを得た。

#### 【0053】

実施例1および比較例Aの各MEAの触媒活性は、以下の「分極測定法」に従って測定した。前記測定は、ポテンシオスタット(「ソラトロン・セルテスト(SOLARTRON CELLTEST)1470」の商標名にてソラトロン・アナリティカル(Solartron Analytical)(テネシー州オークリッジ)市販されている)およびソフトウェアパッケージ(「コールウェア(CORWARE)」の商標名にてスクリプナー・アソシエーツ社(Scribner Associates, Inc.)(ノースカロライナ州サザンパインズ)から市販されている)を使用して、酸素下における分極曲線を記録することを含んだ。

#### 【0054】

サイクリックボルタモグラムは、0.01ボルト~1.1ボルトの間で、50、20、10および5ミリボルト/秒にて実施した。触媒活性を比較するために、比較は、5ミリボルト/秒の走査速度を用いて、同一電圧にて実施した。電池のアノード側およびカソード側へと導入される水素および酸素の気流は、周囲気圧にて、それぞれ500標準立法センチメートル/分(SCCM)の流量を有した。測定は、75、約150%相対湿度にて行った。

#### 【0055】

図6は、実施例1および比較例AのMEAのための分極測定法に従って測定された分極曲線のグラフである。図に示すように、実施例1のMEAは、比較例AのMEAと比較してより高い触媒活性を示した。これは、触媒層の熱処理に起因すると考えられている。それゆえに、本発明のPVDプロセスおよび熱処理を用いて製造した触媒層は、燃料電池などの電気化学的デバイスにて使用するための良好な触媒活性を示す。

#### 【0056】

実施例1および比較例AのMEAそれぞれの交流(AC)インピーダンスを以下の「ACインピーダンス測定」に従って測定し、触媒層の抵抗、並びに触媒層とPEMとの間の耐干渉性を求めた。ACインピーダンスは、ポテンシオスタットを(「ソラトロン・セルテスト(SOLARTRON CELLTEST)1470」の商標名にてソラトロン・アナリティカル(Solartron Analytical)(テネシー州オークリッジ)から市販されている)、周波数応答アナライザ(「ソラトロン(SOLARTRON)SI-1250」の商標名にてソラトロン・ア

ナリティカル (Solartron Analytical) から市販されている)、とソフトウェアパッケージ (「ZPLLOT」の商標名にてスクリプナー・アソシエーツ社 (Scribner Associates, Inc.) (ノースカロライナ州サザンパイン) から市販されている) をともに使用して測定した。測定は、水素下、1ヘルツ～10キロヘルツの周波数範囲で、開放電圧にて行った。電池のアノード側およびカソード側へと導入される水素気流は、それぞれ500標準立法センチメートル/分 (SCCM) の流量を有した。測定は、75、約150%相対湿度にて行った。

#### 【0057】

図7は、ACインピーダンス測定法に従って測定された、実施例1および比較例AのMEAのためのACインピーダンスのグラフである。図に示すように、実施例1のMEAは、比較例AのMEAと比較してより低いインピーダンスを示した。触媒活性と同様に、これは触媒層の熱処理に起因すると考えられている。

#### 【0058】

##### 実施例2～7および比較例B

実施例2～7のMEAは、複合カソードが45個の鉄・ワイヤ・ターゲットを有し、各々の鉄・ワイヤ・ターゲットが1.2ミリメートル直径および1センチメートル長さ (これもまたアルファ・エイサー (Alpha Aesar) (マサチューセッツ州、ワードヒル) から市販されている) を有する点を除いて、それぞれ、実施例1のMEAについて上述したものと同一の手順に従って調製した。更に、システムは、主キャパシタンス、補助キャパシタンスおよびイグニッションキャパシタンスをそれぞれ2,200、185、および20マイクロファラッドで作動させ、かつ炭素不織布基材のウェブは、30.5センチメートル/分 (12インチ/分) のライン速度でシステムを10回通過させた。更に、実施例2～7のコーティング基材の熱処理条件は、下の表1に示すように変更した。熱処理後、次に、実施例1のMEAについて上述したのと同様にして、得られた触媒層をMEAへと組み立てた。

#### 【0059】

比較例BのMEAは、コーティング基材を熱処理しなかった点を除けば、実施例2～7のMEAについて上述したのと同様に調製した。次に、実施例2～7および比較例BのMEAの触媒活性は、上述した「分極測定法」に従って測定した。表1は、熱処理中に使用される処理温度および処理環境ガス、並びに0.6ボルトにおける、実施例2～7および比較例BのMEAに対する触媒活性の結果を示す。

#### 【0060】

##### 【表1】

表1

実施例	処理温度 (°C)	処理環境ガス	0.6ボルトにおける触媒活性 (mA/cm <sup>2</sup> )
比較例B	なし	なし	0.014
実施例2	400	窒素	0.031
実施例3	600	窒素	0.069
実施例4	800	窒素	0.088
実施例5	400	アンモニア	0.029
実施例6	600	アンモニア	0.108
実施例7	800	アンモニア	0.134

#### 【0061】

表1に示すように、熱処理は、MEAの触媒活性を増大させる。従って、本発明の触媒層は、燃料電池などの電気化学的デバイスに使用するための良好な触媒活性を示す。加え

て、上述したように、触媒層は、白金（かつ一実施形態では貴金属類）を実質的に含まず、それによって材料コストが低減する。

#### 【0062】

表1にて更に示すように、アンモニア中の熱処理（即ち、実施例5～7）により、窒素中の熱処理（即ち、実施例2～4）と比較して、より高い触媒活性を有するMEAが提供された。これは、窒素と比較して、熱処理中のアンモニアの反応性がより高いことに起因すると考えられている。

#### 【0063】

##### 実施例8および9

実施例8および9のMEAはそれぞれ、以下の手順に従って調製し、熱処理をPVDプロセスとほぼ同時に実施する方式を含めた。使用したPVDシステムは、複合カソードが42個の鉄・ワイヤ・ターゲットを含んでいる点以外は、実施例1について上述したものと同一であった。更に、ウェブドライブに代えて、前記基材をモリブデンプレート表面に取り付け、そのプレートは反対面上に配置された発熱体（「ボラレクトリック（BORALECTRIC）」窒化ホウ素の商標名にてテクトラ（Tectra）社（ドイツ）から市販されている）を備えた。ヒーター温度は、比例積分微分（PID）コントローラ（RKCインスツルメント社（RKC Instrument Inc.）（インディアナ州サウスベンド）・REX-P300）によって制御した。

#### 【0064】

処理環境は、ガス（90%容量の窒素および10%容量のアンモニア）を流量250 SCCMにて導入することによって準備し、これにより、作業圧力約0.13 Pa（1ミリトル）が提供された。システムは、主キャパシタンス、補助キャパシタンスおよびイグニッションキャパシタンスをそれぞれ2,200、185、および20マイクロファラッド；主電圧、補助電圧およびイグニッション電圧を250、350、および600ボルト；かつ放電周波数を8.0ヘルツ；にして作動させた。実施例8では、触媒物質は、2,500回のパルスおよび基材温度550で堆積させた。実施例9では、触媒物質は、4,000回のパルスおよび基材温度625で堆積させた。PVD/熱処理後、次に、実施例1のMEAについて上述したのと同様にして、実施例8および9で得られた触媒層をMEAに組み立てた。

#### 【0065】

次に、実施例8および9並びに比較例BのMEAの触媒活性を、上述した「分極測定法」に従って測定した。図8は、実施例8および9並びに比較例BのMEAの分極曲線グラフである。図8に示すように、0.5ミリボルトでは、実施例8のMEAは、0.130 mA/cm<sup>2</sup>の触媒活性を示し、実施例9のMEAは0.234 mA/cm<sup>2</sup>の触媒活性を示した。更に、図8に示すように、熱処理は、触媒層の触媒活性を増大させ、かつ一般的に触媒活性は使用される処理温度に比例する。

#### 【0066】

##### 実施例10

触媒（C<sub>1-x-y</sub>N<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>）物質の膜は、DCマグネトロン・スパッタリング・システムを使用して、触媒物質をディスク（例えば、ガラス状炭素ディスク、シリコンウェーハ、スライド・ガラス、または石英スライド）上に堆積させて調製した。スパッタリング・システムの概略は、J. R. ダー（Dahn）、S. トルッスラー（Trussler）、T. D. ハッチャード（Hatchard）、A. ボナクダルポア（Bonakdarpour）、J. N. ムュラー・ノイハウス（Meuller-Neuhaus）、K. C. ヘウィット（Hewitt）およびM. フライシャウアー（Fleischauer）共著、「線形かつ直交の化学量論変化を有する大規模組成物拡散ライブラリを作製するための効率的スパッタリング・システム（Economical sputtering system to produce large-size composition-spread libraries having linear and orthogonal stoichiometry variations）」（材料化学（Chemistry of Materials）、第14巻・第8号、3519～3523ページ、2002年）に記載されている。処理環境は、E. ブラドレイ・イーストン（Bradley Easton）、Th. バーマスター（Buhrmester）

）および J. R. ダーン (Dahn) 共著、「スパッタリングされた  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  膜類の調製とキャラクタライゼーション (Preparation and Characterization of Sputtered  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  Films)」(固体薄膜 (Thin Solid Films)、第 493 巻、60～66 ページ、2005 年) に概略が記載されているようなアルゴン / 窒素・混合物を含んだ。膜は、グラフィットターゲットを覆うコンスタントマスク (constant mask) および遷移金属ターゲット (即ち、鉄またはコバルト) を覆うリニアマスク (linear mask) を使用して調製した。

#### 【0067】

所与の膜について一旦スパッタリングプロセスが完了したら、モジュラー・プロ (Modular Pro) 社製高速熱処理ステーション、およびアルゴン・ガスの処理環境を使用して、膜を熱処理した。1,000 の処理温度を使用した。しかし、各膜について、処理温度に到達するまで、温度を 5 / 秒の速度で昇温させた。次に、処理温度で 1 分間維持した。次に、得られたアニール膜をアルゴン雰囲気中で室温まで冷却した。

10

#### 【0068】

膜の「組成分析」は、「JXA-8200・スーパープローブ (SUPERPROBE)」電子・プローブ・マイクロアナライザ (Electron Probe Microanalyzer) の商標名にて、JEO L・USA 社 (マサチューセッツ州ビーボディ) から市販されているマイクロアナライザを使用して行った。マイクロアナライザには、1 個のエネルギー分散型分光計、5 個の波長分散型分光計 (WDS)、および 1 個の自動モーションステージを取り付けた。窒素標準物質として窒化ケイ素を使用し、鉄標準物質としてマグネタイトを使用した。元素状組成物は、WDS 検出器を使用して決定し、その推定誤差 (estimated uncertainty) は  $\pm 0.3\%$  であった。組成は、ディスク・ライブラリ上で、ポイントサイズを 5 マイクロメートルにして一つ一つ測定した。ディスク・ライブラリは、200 ナノメートル厚であり、かつ EDS と WDS の両方によって、その厚み全体の平均組成を測定した。

20

#### 【0069】

次に、各膜は、電解質としての 0.1 モル・ $\text{HClO}_4$  がある 1 区画セル内で実施する「回転リングディスク電極測定」法 ("rotating-ring disk electrode measurement" method) を使用して測定した。水銀 / 硫酸水銀の参照電極を使用した。65 にて、データを収集した。酸素飽和溶液内にて、5 ミリボルト / 秒におけるサイクリックボルタモグラム (CV) を実施した。図 9 は、65、酸素下にて、実施例 10 の膜について 900 R P M にて実施した、回転ディスク電極測定を示すグラフである。

30

#### 【0070】

##### 実施例 11 および 12、並びに比較例 C

比較例 C の膜は熱処理せず、実施例 11 の膜の熱処理が 600 の処理温度を有し、かつ実施例 12 の膜の熱処理が 800 の処理温度を有するという点を除いて、実施例 10 の膜に対して上述したのと同様の方式で、触媒 ( $\text{C}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Fe}_y$ ) 物質の膜をそれぞれ、ガラスまたは石英スライド上に調製した。膜は、他の点では組成的に同一であった。

#### 【0071】

次に、実施例 11 および 12 並びに比較例 C の膜に、「耐食性試験」を施したが、その試験では各膜は 0.5 モル濃度の硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 溶液内に 7 日間置くことを含めた。次に、膜を目視検査して、各膜がどれだけ溶解したかを確認した。耐食性試験後、実施例 11 および比較例 C の触媒物質膜は完全に溶解された。しかし、一方で、実施例 12 の触媒物質膜は、炭素、窒素、および鉄の原子濃度が、上述の好適な原子濃度内にとどまった。それゆえに、800 の熱処理は、実施例 12 の膜の耐食性を増加させた。

40

#### 【0072】

実施例 10 の膜の回転リングディスク電極測定の結果および実施例 12 の膜の耐食性結果は、良好な触媒活性を示しかつ酸性環境に対して耐食性を有する、触媒 ( $\text{C}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Fe}_y$ ) 材料膜を例証する。それゆえに、このような膜は、燃料電池などの電気化学的デバイスを酸性環境で用いるのに好適である。

50

## 【 0 0 7 3 】

## 実施例 1 3 a ~ 1 3 c

実施例 1 3 a ~ 1 3 c の触媒物質膜 ( $C_{1-x-y}N_xCo_y$ ) はそれぞれ、鉄ターゲットがコバルトターゲットにより置き換えられたという点を除いて、実施例 1 0 の膜に対して上述したのと同様にして調製した。実施例 1 3 a ~ 1 3 c の膜の原子濃度はそれぞれ、 $C_{0.90}N_{0.04}Co_{0.06}$ 、 $C_{0.86}N_{0.06}Co_{0.08}$ 、および  $C_{0.82}N_{0.10}Co_{0.08}$  であった。膜はそれぞれ、回転リングディスク電極測定法を使用して測定し、測定は室温（即ち、25℃）で実施した点を除けば、実施例 1 0 でて上述のごとく実施した。図 1 0 A ~ 1 0 C は、室温、酸素下で、実施例 1 3 a ~ 1 3 c の膜それぞれについての回転ディスク電極測定を示すグラフである。

10

## 【 0 0 7 4 】

実施例 1 3 a ~ 1 3 c の膜についての回転リングディスク電極測定の結果は、測定可能な触媒活性を示す触媒物質膜 ( $C_{1-x-y}N_xCo_y$ ) を例示する。前記結果はまた、触媒膜の挙動は触媒物質の原子濃度および熱処理によって変化し得ることを示している。

## 【 0 0 7 5 】

## 実施例 1 4 および 1 5

実施例 1 4 の M E A は、炭素微粒子上に鉄を P V D することにより形成した触媒を含んだ。膜は、鉄ターゲットを用いて、米国特許公開番号第 2 0 0 5 / 0 0 9 5 1 8 9 号（ブレイ（Brey）ら）に記載されているように、D C マグネトロン・スパッタリングによって調製した。3 0 グラムのアセチレンブラック（「Y 5 0 A」アセチレンブラックの商標名にて S N 2 A（フランス）から市販されている）の試料を 1 2 時間、1 3 0℃においてボックス・オープン内で乾燥させた。スパッタリング・チャンバに、1 6 . 7 6 グラムの乾燥アセチレンブラックを供給した。次に、チャンバを 0 . 0 0 7 P a（ $5 \times 10^{-5}$  トール）まで真空引きし、かつアルゴン・ガスを約 1 . 3 P a（1 0 ミリトール）の圧力でチャンバ内へ導入した。鉄の堆積工程は、9 9 . 9 % の鉄ターゲット（7 . 6 c m（3 インチ）周長、および 0 . 1 6 c m（0 . 0 6 3 インチ）厚さ、カート J . レスカー社（Kurt J. Lesker Company）（ペンシルベニア州クレアトン）から）を使用し、カソード電力 0 . 1 k W を印加することによって開始した。スパッタガスとして、アルゴンを 3 4 S C C M で導入した。スパッタリング中に粒子攪拌器シャフトを 1 0 R P M で回転させることによって、炭素粉末をかき混ぜた。全体で 0 . 2 3 k W H を消費した後、反応を停止させ、チャンバに空気を戻し充填し、サンプルを反応器から取り出した。本処理後のターゲットの重量損失は、0 . 9 5 グラムであった。

20

30

## 【 0 0 7 6 】

鉄で処理した膜を石英ガラスポート内に入れ、熱処理のために管状炉内に置いた。管状炉を窒素でフラッシュして、空気の痕跡を除去し、次の通りの熱処理を行った。窒素下にて室温 ~ 4 0 0℃まで 6℃/分で加熱、窒素 / 3 0 % アンモニア（ $NH_3$ ）下にて 4 0 0℃で 4 時間保持、9 0 0℃まで 8℃/分で加熱、かつ窒素 / 3 0 % アンモニア下、9 0 0℃で 1 時間保持した。次に、窒素 / アンモニア・雰囲気を維持しつつ、炉を冷却させた。

## 【 0 0 7 7 】

冷却後、0 . 5 4 M 硫酸を用いて、4 グラムの膜を 3 0 0 グラムの酸に一晩浸漬することによって膜を洗浄した。試料を濾過により取り出し、脱イオン水で十分に洗浄し、1 3 0℃にてオープン内で乾燥させた。次に、この乾燥した触媒物質 2 . 0 グラムを 1 5 0 グラムの水中に分散させ、得られた分散体を 1 0 分間超音波ホーン（「ソニックス V C X ヴィブラセル（Sonics VCX VIBRACELL）」の商標名にてソニックス・アンド・マテリアルズ社（Sonics and Materials Inc.）（マサチューセッツ州ニュートン）から市販されている）を使用して超音波処理した。次に、分散体を 1 3 0℃で乾燥させ、乾燥粒子を使用してコーティング分散体を調製した。

40

## 【 0 0 7 8 】

触媒粒子の分散体は、酸洗浄し超音波処理した触媒粒子 1 . 5 グラムを、1 1 . 3 %（重量）水性分散液（「ナフィオン（NAFION）」の商標名にて E . I . デュボン・ド・ヌム

50

ール社 (E. I. Du Pont De Nemours Inc.) (デラウェア州ウィルミントン) から市販されている) 10 グラムおよび水 10 グラムをビーカー内で混合することによって調製した。前記混合物を、ホットプレート上で約 100 に 30 分間加熱した。冷却後、試料を攪拌した。88 ミリグラムの触媒インク分散体からなるコーティング剤を 50 平方センチメートルのカーボン紙支持体 (「A V C A R B ・ P 5 0」炭素繊維紙の商標名にてバラード・マテリアル・プロダクツ (Ballard Material Products) (マサチューセッツ州ローウェル) 市販されている) の上にハンドにより刷毛塗りした。そのカーボン紙は疎水性用に予め処理済でありかつガス拡散マイクロ層でコーティングされていた。コーティングされた試料を、110 にて減圧下 ( $\sim 84.7 \text{ kPa}$  ( $25 \text{ 水銀柱インチ}$ )) で約 20 分間乾燥させた。この触媒コーティングされた支持体 (catalyst coated backing、C C B) を、

10

#### 【0079】

アノード触媒は、実施例 1 にて記載されているように、分散 Pt / C 触媒層であった。ガスケットは、アノードとカソードの両方で 25 ~ 30 % 圧縮できるように選択された。アノード触媒およびカソード触媒を、一對のキャストした「ナフィオン (NAFION)」膜 (各々、約 30 マイクロメートル厚、1000 EW) に、132 ( $270^\circ \text{F}$ ) ~ 138 ( $280^\circ \text{F}$ ) かつ 1,361 kg (3,000 ポンド) ~ 1,814 キログラム (4,000 ポンド) で 10 分間、静水圧プレスを使用して、結合させた。得られた M E A は、4 重蛇行型フローフィールドを備えた標準的な 50 平方センチメートル燃料電池試験装置 (フューエルセル・テクノロジー (Fuel Cell Technologies)) 内に置いた。

20

#### 【0080】

実施例 15 の M E A は、炭素微粒子上にコバルトを P V D することにより形成した触媒を含み、かつ以下の相違点以外、実施例 14 で上述したのと同様にして調製した。コバルトナノ粒子は、鉄ターゲットの代わりに、7.6 cm (3 インチ) 周長かつ 0.64 cm (0.25 インチ) 厚さのコバルトターゲットを用い、かつコバルトをスパッタするため 0.3 kWh を使用したという点を除いて、実施例 10 で記載されているようにして炭素粉末上へスパッタリングした。ターゲットの重量損失は、1.35 グラムであった。そのコバルト処理済試料は、スパッタリング装置から試料を取り外す際に空気にさらした後で、強加熱した。試料は窒素でガスシールして、空気にさらすことによる加熱を和らげた。次に、コーティング織布を調製するために 87 ミリグラムの試料分散体を使用したという点を除いて、実施例 10 で記載されているようにして、得られたコバルト - 炭素・触媒粒子をアンモニア中で熱処理し、分散させ、カーボン紙上に担持させた。

30

#### 【0081】

実施例 14 および 15 の各 M E A の触媒活性は、酸素下における分極曲線を、以下の点では異なるが、「分極測定法」に記載されていると同様にして記録することによって測定した。相違点は、電池温度が 80 であり、かつ電池のアノード側およびカソード側へと導入される水素ガスおよび酸素ガスの気流が、それぞれ 180 s c c m および 335 s c c m の流量を有した点であった。出口ガス圧力は、アノードにおいて 0.21 MPa (30 p s i g) ( $\sim 3$  パール・絶対圧力) であり、カソードにおいて 0.34 MPa (50 p s i g) ( $\sim 4.5$  パール・絶対圧力) であった。ガス気流の湿度は、約 100 % R H に保持した。図 11 は、実施例 14 および 15 の M E A の分極曲線グラフである。その結果により、炭素粒子基材を有する触媒層もまた、測定可能な触媒活性を示したことが分かる。

40

#### 【0082】

本発明について、好ましい実施形態を参照して説明してきたが、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく形状および細部において変更をなし得ることが、当業者には理解されよう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0083】

【図 1】酸素還元性触媒層の断面図である。

50



【図 2】酸素還元性触媒層の製造方法のフローチャートである。

【図 3 A】酸素還元性触媒層の製造方法での使用に好適である物理的蒸着システムの模式図である。

【図 3 B】酸素還元性触媒層の製造方法での使用に好適である代替的物理的蒸着システムの模式図である。

【図 4】本発明の酸素還元性触媒層製造のための代替方法のフローチャートである。

【図 5】外部電気回路と共に使用する、酸素還元性触媒層を備える M E A の模式図である。

【図 6】本発明の酸素還元性触媒層を具備する M E A および比較例 M E A の分極曲線グラフである。

【図 7】本発明の酸素還元性触媒層を具備する M E A および比較例 M E A の A C インピーダンスグラフである。

【図 8】酸素還元性触媒層は物理的蒸着および熱処理をほぼ同時に実施することにより形成した、本発明の酸素還元性触媒層を具備する M E A および比較例 M E A の分極曲線グラフである。

【図 9】本発明の酸素還元性触媒層の回転ディスク電極測定を示すグラフである。

【図 10】図 10 A は、本発明の追加実施の酸素還元性触媒層の回転ディスク電極測定を示すグラフである。図 10 B は、本発明の追加実施の酸素還元性触媒層の回転ディスク電極測定を示すグラフである。図 10 C は、本発明の追加実施の酸素還元性触媒層の回転ディスク電極測定を示すグラフである。

【図 11】本発明の追加実施の酸素還元性触媒層を含有する M E A の分極曲線グラフである。

【図 1】

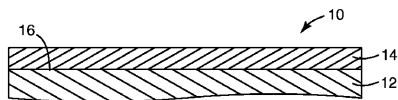


Fig. 1

【図 2】

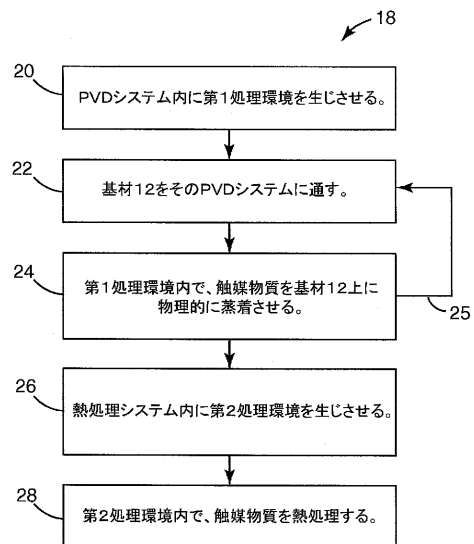


Fig. 2

【図3A】

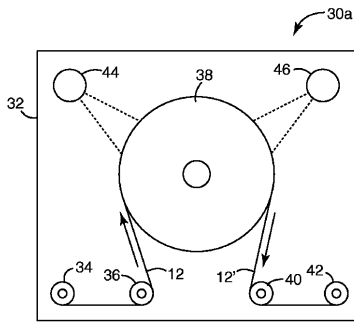


Fig.3A

【図3B】

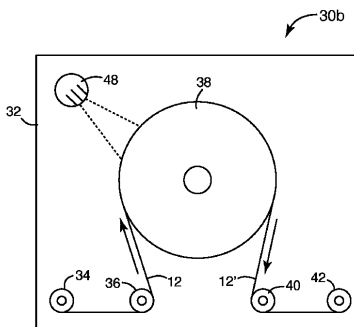


Fig. 3B

【図4】

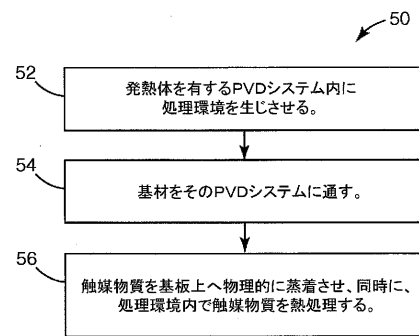


Fig. 4

【図5】

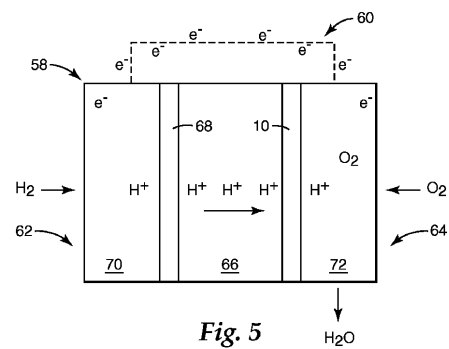


Fig. 5

【図6】

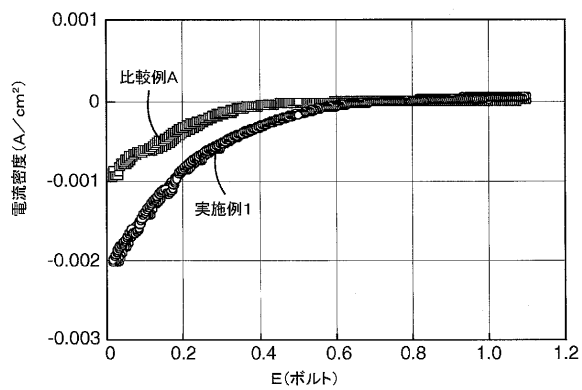


Fig. 6

【図8】

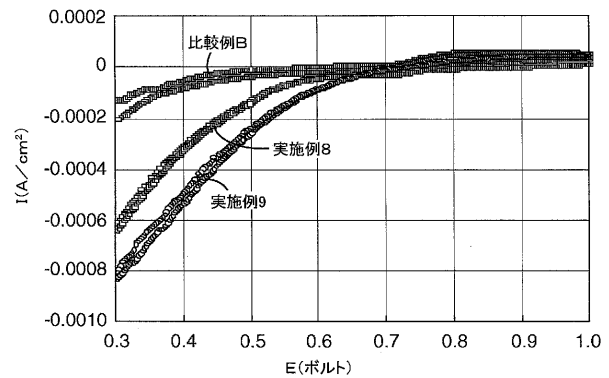


Fig. 8

【図7】

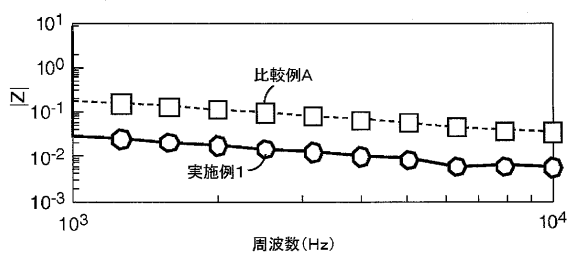


Fig. 7

【 図 9 】

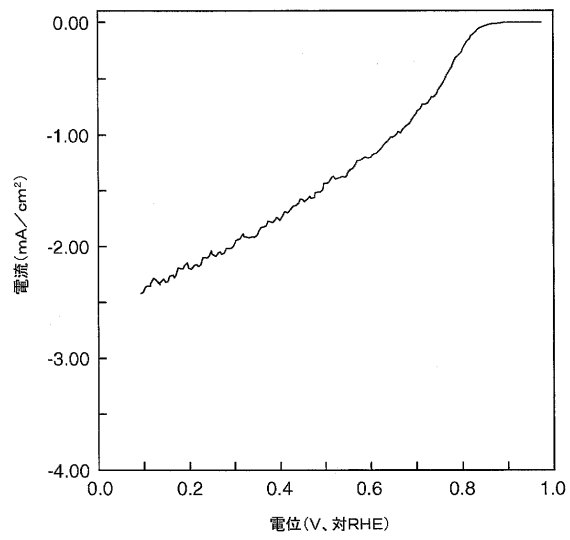


Fig. 9

【 図 10 】

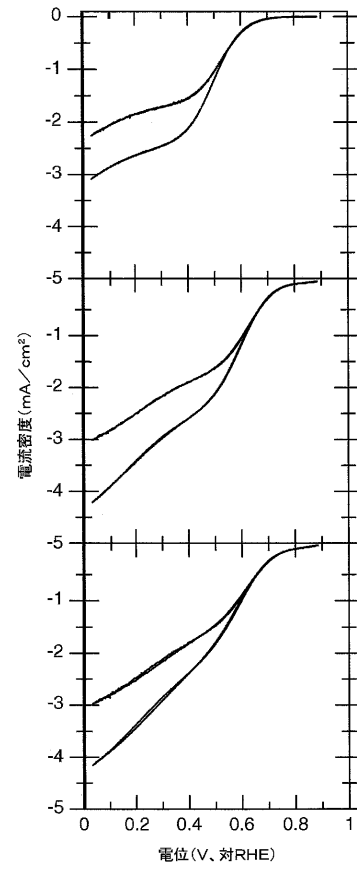


Fig. 10A

Fig. 10B

Fig. 10C

【 図 11 】

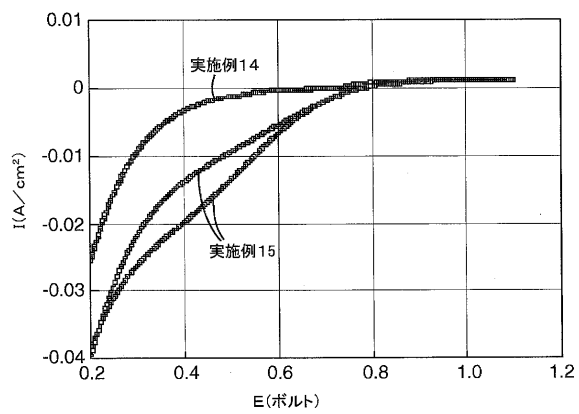




Fig. 11

## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2007/066247</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/88(2006.01)i, B01J 23/42(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8 : H01M 4/88		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility Models and Applications for Utility Models: IPC as above Japanese Utility Models and Applications for Utility Models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) e-KIPASS (KIPO internal) "PVD", "catalyst layer", "thermal treatment", "nitrogen", "iron or cobalt"		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 05643343 A (OLEG V. SELIFANOV, et al) 1 Jul 1997 See abstract and claims 1-15	1-21
A	US 2005095189 A1 (LARRY BREY, et al) 5 May 2005 See abstract and claims 1-9	1-21
A	US 20040058808 A1 (TIANHONG LU, et al) 25 Mar 2004 See abstract and claims 1, 3, 5-9	1-21
A	US 06475653 B1 (RODOLFO M. GOMEZ) 5 Nov 2002 See abstract and claims	1-21
A	US 05645951 A (WOLF JOHNSON) 8 Jul 1997 See abstract and claims	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 26 DECEMBER 2007 (26.12.2007)		Date of mailing of the international search report <b>26 DECEMBER 2007 (26.12.2007)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer PARK, Hyung Dal Telephone No. 82-42-481-5581 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/US2007/066247**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US05643343A	01.07.1997	AU8066694A1 CA2177170AA CN1090552C CN1136788A DE69416855T2 EP0730513B1 EP0730513A1 JP17305632A2 JP9505529T2 KR1019960705656A RU2136483C1 US5643343A US5711773A W09514553A1	13.06.1995 01.08.1995 11.09.2002 27.11.1996 12.08.1999 03.03.1999 11.09.1996 04.11.2005 03.06.1997 08.11.1996 10.09.1999 01.07.1997 27.01.1998 01.06.1995
US2005095199A1	05.05.2005	NONE	
US20040058808A1	25.03.2004	US07005401B2 US2004058808A1	28.02.2006 25.03.2004
US06475653B1	05.11.2002	AU115897A0 AU733227B2 AU8794698A1 AU884897A0 AU901697A0 AU998297A0 DE19882625A GB200004551A0 GB2344208A1 GB2344208B2 JP2001515264A US6475653B1 W09912220A1	29.01.1998 10.05.2001 22.03.1999 25.09.1997 02.10.1997 20.11.1997 27.07.2000 19.04.2000 31.05.2000 13.06.2001 18.09.2001 05.11.2002 11.03.1999
US05645951A	08.07.1997	AT189082E BR9301155A CA2091495AA CA2091495C CN1076553A	15.02.2000 21.09.1993 14.09.1993 30.11.1999 22.09.1993

## フロントページの続き

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

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 オブライエン, デニス ピー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 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

(72)発明者 シュモーケル, アリソン ケー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 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

(72)発明者 バーンストローム, ジョージ ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 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

(72)発明者 アタナソスキ, ラドスラブ

アメリカ合衆国, ミネソタ 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

(72)発明者 ウッド, トーマス イー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 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

(72)発明者 オニール, デイビッド ジー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 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

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA08B BB11A BB11B BB15A BB15B BC66A BC66B BC67A

BC67B CC32 EA01Y EA08 EA10 FA02 FB02

5H018 AA06 AS01 BB01 BB06 BB07 BB09 BB13 BB16 DD05 DD06

DD08 EE02 EE05 EE06 EE11 EE12 EE16 EE17 EE18 HH08

5H026 AA06 BB01 BB04 BB10 CX03 CX04 EE05 EE11 EE12 EE17

HH08