

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5580312号
(P5580312)

(45) 発行日 平成26年8月27日(2014.8.27)

(24) 登録日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/86	(2006.01)
HO 1 M 4/92	(2006.01)
BO 1 J 23/89	(2006.01)
B8 2 Y 30/00	(2011.01)
HO 1 M 8/10	(2006.01)
HO 1 M	4/86
HO 1 M	4/92
BO 1 J	23/89
B8 2 Y	30/00
HO 1 M	8/10

請求項の数 2 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2011-525131 (P2011-525131)
(86) (22) 出願日	平成21年8月25日 (2009.8.25)
(65) 公表番号	特表2012-501062 (P2012-501062A)
(43) 公表日	平成24年1月12日 (2012.1.12)
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/054829
(87) 国際公開番号	W02010/025118
(87) 国際公開日	平成22年3月4日 (2010.3.4)
審査請求日	平成24年8月21日 (2012.8.21)
(31) 優先権主張番号	61/091,643
(32) 優先日	平成20年8月25日 (2008.8.25)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 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	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(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】電圧反転耐性を有する燃料電池用ナノ触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金を含む触媒表面を有する微細構造担体ウイスカを含む有機ナノ構造要素を含む燃料電池用触媒であって、前記触媒表面が1~100オングストロームの厚さを有するイリジウムの層を準単層相当量で支持する、燃料電池用触媒。

【請求項 2】

白金を含む触媒表面を有する微細構造担体ウイスカを含む有機ナノ構造要素を含む燃料電池用触媒であって、前記触媒表面がイリジウムの非遮蔽表面層を支持する、燃料電池用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、2008年8月25日に出願された米国特許仮出願第61/091,643号の利益を主張する。

【0002】

本発明は、DOEにより付与されたCooperative Agreement DE-FG36-07GO17007の下、政府の支援により行われた。政府は本発明に対し特定の権利を有する。

【0003】

(発明の分野)

本開示は、燃料電池用触媒、とりわけ燃料電池用アノード触媒として有用であり得るイリジウムを含むナノ構造薄膜（NSTF）触媒に関する。

【背景技術】

【0004】

米国特許第5,879,827号は、針状のナノスケールの触媒粒子を支持する針状微細構造担体ウイスカを含むナノ構造要素を開示している。この触媒粒子は、組成、合金度又は結晶度が異なり得る、異なる触媒材料が交互に並んだ層を含んでいてもよい。

【0005】

米国特許第6,482,763号は、白金含有層と、CO酸化を早期に開始する第二金属の亜酸化物を含有する層とを交互に含む燃料電池電極触媒を開示している。 10

【0006】

米国特許第5,338,430号、同第5,879,828号、同第6,040,077号、及び同第6,319,293号も、ナノ構造薄膜触媒に関する。

【0007】

米国特許第4,812,352号、同第5,039,561号、同第5,176,786号、及び同第5,336,558号は、微細構造に関する。

【0008】

2008年9月2日に米国特許第7,419,741号として発行された米国特許出願第10/674,594号は、白金層と第2の層とを微細構造担体に交互に蒸着することによって形成されたナノ構造を含む、三元系触媒を形成し得る燃料電池用カソード触媒を開示している。 20

【0009】

米国特許出願第11/248,561号は、白金及びマンガン並びに少なくとも1つの別の金属を所定の体積比及びMn含量で含むナノスケールの触媒粒子を支持する微細構造担体ウイスカを含み、別の金属は典型的にはNi又はCoである、燃料電池用カソード触媒を開示している。

【0010】

米国特許出願第10/945,178号及び同第10/944,998号は、燃料電池用膜電極接合体と、結合したアニオン性官能基及びMnカチオン若しくはRuカチオンを含むか、又は耐久性を向上させた酸化マンガンを含む、燃料電池のポリマー電解質膜と、を開示している。 30

【0011】

一部の研究者は、酸素発生にイリジウム含有触媒を使用することを報告している。以下の参考文献は、このような技術に関連し得る：「Performance of a PEM water electrolysis cell using $\text{Ir}_{x}\text{Ru}_{y}\text{T}_{z}\text{O}_{2}$ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode」, International Journal of Hydrogen Energy, volume 32, Issue 13, Sept. 2007, pp 2320~2324。 「Electrochemical characterization of $\text{Ir}_{x}\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2}$ powders as oxygen evolution electrocatalysts」, Electrochimica Acta, Volume 51, Issue 15, April 2006, pp 3161~3167。 40

【0012】

一部の研究者は、特定の電極触媒においてスパッタした酸化イリジウムを使用することを報告している。以下の参考文献は、このような技術に関連し得る：「Sputtered iridium oxide films as electrocatalysts for water splitting via PEM electrolysis」, E. Slavcheva, I. Radev, S. Bliznakov, G. To 50

palov, P. Andreev and E. Budevski, *Electrochimica Acta* 52 (2007) pp 3389~3894. 「Multi-component Electrodes for Water Oxidation: From Combinatorial to Individual Electrode Study」, Alexandre G. Dokoutchaev, Feraz Abdellrazzaq, and Mark E. Thompson, *Chem. Mater.* 2002, 14, 3343~3348. 「Platinum-Iridium Alloys as Oxygen Reduction Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells」, Tutomu Ioroi and Kazuaki Yasuda, *Journal of Electrochemical Soc.* 152 (10) A1917~A1924 (2005). 「Reactivity Sputtered Iridium Oxide - Influence of plasma excitation and substrate temperature on morphology, composition and electrochemical characteristics」, Borge Wessling, Astrid Besmehn, Wilfried Mokwa, and Uwe Schnakenberg, *Journal of Electrochemical Soc.* 154 (5) F83~F89 (2007)。

【0013】

一部の研究者は、燃料電池アノードにイリジウムブラックを使用することを報告している。以下の参考文献は、このような技術に関連し得る: S. A. Grigoriev, P. Mille et, V. N. Fateev, *Journal of Power Sources* 177 (2008), 282~285。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0014】

簡潔に言えば、本開示は、イリジウムの非遮蔽層 (non-occluding layer) を支持する触媒表面を含む燃料電池用触媒を提供する。いくつかの実施形態では、本開示は、イリジウムの準単層 (sub-monolayer) を支持する触媒表面を含む燃料電池用触媒を提供する。いくつかの実施形態では、本開示は、1~100 オングストロームの平面相当厚 (planar equivalent thickness) を有するイリジウムの層を支持する触媒表面を含む燃料電池用触媒を提供する。いくつかの実施形態では、燃料電池用触媒は、ナノスケールの触媒粒子の薄膜を支持する微細構造担体ウイスカを含むナノ構造要素を含む。イリジウムの層は、典型的には 1~100 オングストローム、より典型的には 5~60 オングストロームの平面相当厚を有する。燃料電池用触媒は、典型的には導電性炭素材料を含まず、典型的には少なくとも一部のイリジウムをゼロ酸化状態で含む。

【0015】

触媒は、燃料電池用膜電極接合体のアノードであってもよい。

【0016】

この出願では:

「膜電極接合体」は、電解質、典型的にはポリマー電解質と、少なくとも 1 つであるがより典型的には 2 つ又はそれ以上の、膜に隣接する電極と、を含む、膜を含む構造を意味する。

【0017】

「ナノ構造要素」は、表面の少なくとも一部に触媒材料を含む、針状で分離性の微細構造を意味する。

【0018】

「ナノスケールの触媒粒子」は、標準的な X 線回折スキャンの 2^θ の回折ピーク半値幅から測定した場合に、少なくとも一方向の寸法が約 15 nm 以下であるか、又は結晶サイズが約 15 nm 以下である触媒材料の粒子を意味する。

10

20

30

40

50

【0019】

「ナノスケールの触媒粒子の薄膜」としては、分離性のナノスケールの触媒粒子の膜、結合したナノスケールの触媒粒子の膜、及び結晶質又は非晶質のナノスケールの触媒グレインの膜が挙げられ、典型的には分離性の又は結合したナノスケールの触媒粒子の膜が挙げられ、最も典型的には分離性のナノスケールの触媒粒子の膜が挙げられる。

【0020】

「針状」は、平均断面幅に対する長さの比が3以上であることを意味する。

【0021】

「分離性」は、異なる性質を有する別個の要素を意味するが、要素が互いに接触していることを除外しない。

10

【0022】

「微細」は、少なくとも一方向の寸法が約1マイクロメートル以下であることを意味する。

【0023】

「平面相当厚」は、不均一に分布され得る、また表面が不均一面であり得る、表面に分布された層（例えば、地表全体に分布した雪の層、又は真空蒸着のプロセスで分布した原子の層など）に関して、層の全質量が表面の突き出た面積と同じ面積に及ぶ平面上に均一に広がっていると仮定して計算される厚さを意味する（不均一な特徴及びコンボリューションを無視した場合、表面によって覆われる突き出た面積は表面の全表面積以下であることに注意する）。

20

【0024】

「二層平面相当厚」は、（本明細書に記載するような）第1の層及び（本明細書に記載するような）隣接して存在する第2の層の合計平面相当厚を意味する。

【0025】

「非遮蔽層」は、表面全体を遮蔽しない表面上の材料の蒸着物を意味する。

【0026】

「準単層」は、表面を材料の原子の単層で覆うには不十分な量である表面上の材料の蒸着物を意味する。

【0027】

記号「」は、任意の印刷エラー又はコンピュータエラーにかかわらず、オングストロームを表す。

30

【0028】

本開示の利点は、燃料電池で使用するためのカソード触媒を提供することにある。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】実施例Iに記載の耐久性試験方法における比較及び対象MEAの電位対時間のグラフ。

【図2】実施例Iに記載されるような、アノード燃料欠乏試験の前後の比較及び対象MEAの分極曲線及び高周波インピーダンスを表すグラフ。

【図3】実施例Iに記載されるような、アノード燃料欠乏試験の前後の比較及び対象MEAの高周波抵抗（HFR）及びインピーダンス損失補正電圧の変化を表すグラフ。

40

【図4】実施例IIに記載されるような、比較及び対象NSTF触媒の酸素発生分極曲線を表すグラフ。

【図5】実施例IIに記載されるような、比較及び対象NSTF触媒の酸素発生分極曲線を表すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0030】

本開示は、イリジウムの非遮蔽層を支持する触媒表面を含む燃料電池用触媒を提供する。いくつかの実施形態では、本開示は、イリジウムの準単層を支持する触媒表面を含む燃料電池用触媒を提供する。いくつかの実施形態では、本開示は、1~100オングストローム

50

ームの平面相当厚を有するイリジウムの層を支持する触媒表面を含む燃料電池用触媒を提供する。いくつかの実施形態では、燃料電池用触媒は、ナノスケールの触媒粒子の薄膜を支持する微細構造担体ウイスカを含むナノ構造要素を含む。イリジウムの層は、典型的には1~100オングストローム、より典型的には5~60オングストロームの平面相当厚を有する。燃料電池用触媒は、典型的には導電性炭素材料を含まず、典型的には少なくとも一部のイリジウムをゼロ酸化状態で含む。

【0031】

本開示は、本開示の燃料電池用アノード触媒を含む燃料電池用の膜電極接合体(MEA)を提供する。本開示のMEAを燃料電池で使用してもよい。MEAは、プロトン交換膜燃料電池(例えば水素燃料電池)の中心要素である。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的化合によって、使用可能な電気を発生する電気化学電池である。典型的なMEAは、固体電解質として機能するポリマー電解質膜(PEM)(イオン伝導性膜(ICM)としても知られている)を含む。PEMの1つの面はアノード電極層と接觸し、反対側の面はカソード電極層と接觸する。典型的な用途では、プロトンが、水素酸化によってアノードで形成され、PEMを通ってカソードに輸送されて酸素と反応し、電流が電極を接続する外部回路内に流れる。各電極層は、白金金属を典型的に含む電気化学触媒を含む。PEMは、耐久性があり、多孔性ではなく、電気的に非導電性の反応気体間の機械的障壁であるが、H⁺イオンを容易に通す。気体拡散層(GDL)が、アノード電極材料及びカソード電極材料への、並びにアノード電極材料及びカソード電極材料からのガス輸送を容易にし、電流を発生させる。GDLは多孔質であり、導電性でもあり、典型的には炭素繊維で構成される。GDLは、流体輸送層(FTL)又はディフューザ/集電体(DCC)と呼んでもよい。いくつかの実施形態では、アノード及びカソードの電極層はGDLに適用され、得られた触媒コーティングされたGDLがPEMで挟まれて、5層構造のMEAが形成される。5層MEAの5層は、アノードGDL、アノード電極層、PEM、カソード電極層、及びカソードGDLの順である。他の実施形態では、アノード及びカソード電極層はPEMの両側に適用され、得られた触媒コーティングされた膜(CCM)が2つのGDL間に挟まれて、5層構造のMEAが形成される。

【0032】

燃料電池スタックでは、複数のMEAを一連の電池として積み重ねて、所望の用途に十分な高電圧を生成してもよい。いくつかの実施形態では、80~100kWの範囲の燃料電池スタックは、300~400のMEAを含んでよい。これらのMEAは直列に電気接続されているため、スタックの合計電流はすべてのMEAを同時に流れる。水素/空気下でのスタックの公称操作では、アノード電位は、可逆水素電極(RHE)に対して理想的にはほぼ0ボルトであるか、又は多くとも高電流密度での操作時に10分の数ボルトの正電圧である。カソード電圧は、RHE電位に対して理想的には0.6~1ボルトの正電圧である。しかしながら、例えば、燃料電池スタックの開始若しくは終了時、又は反応体を供給する流れ場の水遮断時など、様々な実際の操作の筋書きのために、1つ以上のMEAの電極は、その活性領域全体又はその一部のいずれかにおいて必要な反応体濃度が不足することがある。これがアノードで起こると、影響を受けるMEAは、その片側で電池のMEAにより要求される電流を流すために、任意の利用可能な水素に加えて別の何らかの成分を酸化せざるを得ないであろう。

【0033】

燃料欠乏状況の場合には、アノード電位は、炭素、白金、及び水が電流需要を支えるのに十分に酸化される電位に達するまで急速に上昇する。炭素が酸化すると、炭素担持触媒層及び気体拡散層が劣化し、抵抗の上昇及び物質移行損失が生じる。白金が酸化すると、可溶性酸化白金種が形成されることがあり、電極の表面積が減少する。任意のこれらの影響は不可逆的であり得、時間の経過とともに燃料電池の性能が次第に劣化する恐れがある。

【0034】

アノード欠乏状況では、電極の水の酸化(酸素発生反応(OER))の反応速度は、任

10

20

30

40

50

意の炭素 (GDL) 又は白金の酸化を最小限に抑えるように、水の酸化の熱力学的ポテンシャルにできるだけ近い比較的低い電位で十分に速いことが望ましい。カーボンブラック担体上に分散したPt粒子 (Pt/C) に基づく従来のPEM燃料電池アノードでは、分散Pt/Cに添加された酸化イリジウム粒子が酸素発生反応の電位を低下させ得ることが報告されているが、酸化イリジウム粒子の使用は、従来のPt/C触媒を含む燃料電池アノードの酸化及び劣化を十分に防止しない。

【0035】

本開示のいくつかの実施形態では、触媒の表面上にスパッタ蒸着されたIr原子の準単層相当量を添加すると、OERの電位を実質的に低下させるのに有効であり、典型的にはPt/C触媒を取り除いてナノ構造薄膜 (NSTF) 担持触媒に取り替えることで、MEAの性能の永続的な劣化が大いに低減又は排除され得ることが発見されている。更に、Pt/C触媒での酸化イリジウムの使用に比べて、この効果の達成に必要とされるIrの量は、実質的により少量である。

【0036】

いくつかの実施形態では、Irの添加量は、触媒の表面積全体にわたるIr原子の単層より少量である。いくつかの実施形態では、添加されるIrの層は、触媒の表面を遮蔽しない。典型的には、添加されるIrの層は、少なくとも30%、より典型的には50%、より典型的には70%の触媒表面を遮蔽せずに残す。いくつかの実施形態では、添加量は、0.1~10オングストローム、より典型的には0.5~6オングストローム、より典型的には1~3オングストロームの触媒表面上の有効平均厚に対応する。高度に構造化されたNSTF触媒を含む実施形態では、触媒表面積と平面相当面積との比が約10:1であるため、10オングストロームの平面相当厚がわずか1オングストロームの触媒表面上の有効平均厚に相当し得る。NSTF触媒を含む実施形態では、イリジウムの添加量は、1~100オングストローム、より典型的には5~60オングストローム、より典型的には5~30オングストローム、より典型的には10~30オングストロームの平面相当厚である。いくつかの実施形態では、酸化イリジウムは避けられ、イリジウムの少なくとも一部はゼロ酸化状態である。いくつかの実施形態では、Irは触媒のバルクから排除され、表面層にのみ存在する。

【0037】

本開示のMEAを構成するPEMは、任意の好適なポリマー電解質を含んでいてもよい。典型的に、本開示において有用なポリマー電解質は、共通の骨格鎖に結合するアニオン性官能基を持ち、これは、典型的にスルホン酸基であるが、カルボン酸基、イミド基、アミド基、又は他の酸性官能基を含んでもよい。本開示において有用なポリマー電解質は、典型的には高フッ素化しており、最も典型的には全フッ素化している。本開示において有用なポリマー電解質は、典型的にはテトラフルオロエチレン及び1つ以上のフッ素化された酸官能性コモノマーのコポリマーである。典型的なポリマー電解質としては、Nafion (登録商標) (DuPont Chemicals, Wilmington DE) 及びFlemion (商標) (Asahi Glass Co. Ltd., Tokyo, Japan) が挙げられる。ポリマー電解質は、米国特許第6,624,328号及び同第7,348,088号に記載のテトラフルオロエチレン (TFE) 及びFSO₂CF₂CF₂CF₂-O-CF=CF₂のコポリマーであってよい。このポリマーは、典型的には1200以下、より典型的には1100以下、より典型的には1000以下の当量 (EW) を有しており、900以下又は800以下の当量を有していてもよい。

【0038】

このポリマーから任意の適切な方法で膜を形成することができる。ポリマーは、典型的には、懸濁液から成型される。バーコーティング、スプレーコーティング、スリットコーティング、はけ塗りなどを含む任意の適切な成型法を使用することができる。あるいは、溶融プロセス (例えば押出成形) においてニートポリマーから膜を作製してもよい。形成後、膜を典型的には120以上、より典型的には130以上、最も典型的には150以上の温度でアニールしてもよい。PEMは、典型的には50マイクロメートル未満、

10

20

30

40

50

より典型的には40マイクロメートル未満、より典型的には30マイクロメートル未満の厚さを有し、いくつかの実施形態では25マイクロメートル未満の厚さを有し、いくつかの実施形態では約15マイクロメートルの厚さを有する。

【0039】

本開示の一実施形態では、膜形成前に、 MnO_2 又は Mn_2O_3 のような 1 以上の酸化マンガンをポリマー電解質に加える。典型的には、この酸化物をポリマー電解質に十分に混合して、実質的に均一な分布を達成させる。混合は、ミリング、混練などを含む任意の適切な方法で達成され、この混合には溶媒を含めても含めなくてもよい。酸化物の添加量は、典型的には最終的なポリマー電解質又は PEM の総重量の 0.01 ~ 5 重量%、より典型的には 0.1 ~ 2 重量%、より典型的には 0.2 ~ 0.3 重量% である。過剰の酸化マンガンを含めることを和らげる要因としてはプロトン伝導度の低下が挙げられ、酸化物が 0.25 重量% より多いとこの要因が重大な要因となり得る。

10

【0040】

本開示の一実施形態では、膜形成前に、マンガンの塩を酸の形態のポリマー電解質に加える。典型的には、この塩をポリマー電解質に十分に混合するか、又はポリマー電解質に溶解して、実質的に均一な分布を達成する。この塩は、塩化物、臭化物、硝酸塩、炭酸塩などを含む任意の適切なアニオンを含んでもよい。遷移金属塩と酸形態のポリマーとの間でカチオン交換が起こると、遊離したプロトンと、元の塩アニオンとを組み合わせることによって形成される酸が除去されるのが望ましい場合がある。したがって、揮発性又は可溶性の酸を生成するアニオン（例えば塩化物又は硝酸塩）を用いることが好ましい場合がある。マンガンカチオンは、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 及び Mn^{4+} を含む任意の適切な酸化状態でよいが、最も典型的には Mn^{2+} である。理論に束縛されるものではないが、マンガンカチオンは、ポリマー電解質のアニオン基の H^+ イオンと交換されてそれらのアニオン基と会合するため、ポリマー電解質内にとどまると考えられる。更に、多価マンガンカチオンは、ポリマー電解質のアニオン基間に架橋を形成してポリマーの安定性を更に高めることができると考えられる。塩の添加量は、典型的には、ポリマー電解質中に存在する酸官能基のモル量の 0.001 ~ 0.5 電荷当量、より典型的には 0.005 ~ 0.2 電荷当量、より典型的には 0.01 ~ 0.1 電荷当量、より典型的には 0.02 ~ 0.05 電荷当量である。

20

【0041】

30

MEA 又は CCM を作製するために、カソード及びアノードの触媒層を任意の適切な手段で PEM に適用してもよい。いくつかの実施形態では、本開示は、分離性の又は結合したナノスケールの触媒粒子を支持する微細構造担体ウイスカを含むナノ構造要素を含む特定の触媒、すなわちナノ構造薄膜触媒 (NSTF) を含む CCM 又は MEA を提供する。米国特許第 4,812,352 号、同第 5,039,561 号、同第 5,176,786 号、及び同第 5,336,558 号は、本開示の実施に使用し得る微細構造に関する。米国特許第 5,338,430 号、同第 5,879,827 号、同第 6,040,077 号、及び同第 6,319,293 号、及び同第 6,482,763 号は、ナノスケールの触媒粒子を支持する微細構造担体ウイスカを含むナノ構造要素について記載している。米国特許第 5,879,827 号及び同第 6,482,763 号は、交互の層を含むナノスケールの触媒粒子について記載している。

40

【0042】

いくつかの実施形態では、ナノスケールの触媒粒子は、触媒材料の複数の層を交互に適用することによって作製されることができる。いくつかの実施形態では、本開示のナノスケールの触媒粒子は、第 1 の層及び第 2 の層を交互に適用することによって作製されてもよく、第 1 の層は、白金を含むか又は本質的に白金からなり、第 2 の層は、マンガンと、白金及びマンガン以外の VIB 族金属、VIIb 族金属及び VIIIB 族金属からなる群から選択される第 2 の遷移金属との合金又は緊密混合物である。あるいは、3 つの層を適用してもよく、第 1 の層は、白金を含むか又は本質的に白金からなり、第 2 の層は、マンガンを含むか又は本質的にマンガンからなり、第 3 の層は、白金及びマンガン以外の VIB

50

b族金属、VIIb族金属及びVIIIB族金属からなる群から選択される第2の遷移金属を含むか又は本質的にこの第2の遷移金属からなる。典型的には、第2の遷移金属は、ニッケル及びコバルトからなる群から選択される。第1の層及び第2の層を交互に適用することは、第1の層及び第2の層に加えて層を適用することを排除しないものとする。典型的には、マンガンと他の遷移金属との体積比は、10:90~90:10である。いくつかの実施形態では、マンガンと他の遷移金属との体積比は、40:60~60:40である。第1及び第2の層の平均二層平面相当厚は、典型的に100未満である。平均二層平面相当厚は、典型的に3より大きく、より典型的には8より大きい。

【0043】

NSTF触媒は、任意の好適な方法によって作製ができる。典型的には、NSTF触媒は、白金を含むか白金から本質的になる層と第2の層を、又は第2の層と第3の層を、微細構造の膜上に交互に真空蒸着させる工程によって作製される。典型的には、スパッタ蒸着を用いる。

【0044】

有機又は無機の微細構造を含む任意の適切な微細構造を使用してよい。典型的な微細構造は、米国特許第4,812,352号、同第5,039,561号、同第5,176,786号、同第5,336,558号、同第5,338,430号、同第5,879,827号、同第6,040,077号、及び同第6,319,293号、及び同第6,482,763号に記載されている。典型的な微細構造は、有機顔料のC.I.Pigment Red 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)を熱昇華及び真空アニーリングすることにより作製される。有機ナノ構造層を作製する方法は、Materials Science and Engineering, A158(1992), pp. 1~6、J. Vac. Sci. Technol. A, 5(4), July/August, 1987, pp. 1914~16、J. Vac. Sci. Technol. A, 6, (3), May/August, 1988, pp. 1907~11、Thin Solid Films, 186, 1990, pp. 327~47、J. Mat. Sci., 25, 1990, pp. 5257~68、Rapidly Quenched Metals, Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, Germany (Sep. 3~7, 1984), S. Steeb et al., eds., Elsevier Science Publishers B.V., New York, (1985), pp. 1117~24、Photo. Sci. and Eng., 24(4), July/August, 1980, pp. 211~16、及び米国特許第4,568,598号、同第4,340,276号に開示されている。炭素ナノチューブアレイを用いた触媒層の特性は、論文「High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays」、Carbon 42(2004年)191~197頁に開示されている。草のような(grassy)又は逆立った(bristled)ケイ素を使用する触媒層の特性は、米国特許第6,946,362号に開示されている。

【0045】

典型的には、微細構造材料は導電性材料を含まず、より典型的には導電性炭素を含まない。最も典型的には、微細構造材料はカーボンブラックを含まない。

【0046】

別の実施形態では、多成分のNSTF触媒は、成分の総数より少ないターゲットから蒸着されてもよく、少なくとも1つのターゲットは、少なくとも2つの成分から構成される。別の実施形態では、三元触媒などの多成分のNSTF触媒は、米国特許出願公開第2007/0082814 A1号に開示されているように、単一のターゲットから蒸着されてもよい。

【0047】

10

20

30

40

50

真空蒸着は、例えば、米国特許第5,338,430号、同第5,879,827号、同第5,879,828号、同第6,040,077号、及び同第6,319,293号、並びに米国特許出願公開第2002/0004453 A1号に記載されるような任意の好適な装置で実施されることができる。このような装置の1つは、米国特許第5,879,827号及び同第6,040,077号の図4Aに模式的に示され、添付の本文に記載されており、この基板は、ドラムに取り付けられており、そのドラムが、複数の交流マグネットロンスパッタリング源が並んだ状態で回転する。得られる構造は、蒸着される物質の厚さ及び物質が蒸着する基板の表面積に依存して、層状若しくは実質的に層状であってもよく、又はより複雑に混合した構造を含んでいてもよい。

【0048】

10

本開示の触媒を使用して、米国特許第5,879,827号及び同第5,879,828号に記載されるような燃料電池に組み込まれた膜電極接合体(MEA)を製造することができる。

【0049】

イリジウムは、任意の好適な方法によって本開示の触媒に添加されてもよい。典型的には、イリジウムは、NSTF触媒の製造に関して上述したような真空蒸着法によって添加され、とりわけそこでの触媒はNSTF触媒である。イリジウムは、典型的には酸素が存在しない状態で添加される。その結果、イリジウムの少なくとも一部はゼロ酸化状態で適用されるであろう。いくつかの実施形態では、イリジウムの添加は、NSTF触媒の製造プロセスの最終工程を形成する。いくつかの実施形態では、イリジウムの適用は、他の触媒材料の適用と同じ装置で、他の触媒材料の適用直後に実施される。いくつかの実施形態では、NSTF触媒の形成は、Ptターゲット及びIrターゲットを備えた装置で実施される。いくつかの実施形態では、NSTF触媒の形成は、Irターゲット及び1つ以上の触媒ターゲットを備えた装置で実施される。いくつかの実施形態では、NSTF触媒の形成は、Ptターゲット、Irターゲット、及び第3のターゲットを備えた装置で実施される。いくつかの実施形態では、NSTF触媒の形成は、Ptターゲット、Irターゲット、及びMn、Co、又はNiのうちの1つ以上を含む第3のターゲットを備えた装置で実施される。いくつかの実施形態では、NSTF触媒の形成は、Ir及び1つ以上の触媒材料を含む単一のターゲットを備えた装置で実施される。

20

【0050】

30

MEAの製造では、GDLをCCMのいずれかの側面に適用することができる。GDLを任意の適切な手段で適用してよい。任意の適切なGDLを本開示の実施に使用してよい。典型的には、GDLは、炭素繊維を含むシート材料から構成される。典型的には、GDLは、織布炭素繊維構造及び不織布炭素繊維構造から選択される炭素繊維構造である。本開示の実施に有用であり得る炭素繊維構造としては、Toray(商標)Carbon Paper、SpectraCarb(商標)Carbon Paper、AFN(商標)不織カーボンクロス、Zoltek(商標)Carbon Cloth、Mitsubishi Rayon Corp.カーボン紙等を挙げることができる。GDLを、種々の材料でコーティング又は含浸してもよい(カーボン粒子コーティング、親水性化処理及び疎水化処理(例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用いたコーティング)を含む)。

40

【0051】

使用する際、本開示のMEAは、典型的に、反応物質分配プレートとして知られ、バイポーラプレート(BPP)又はモノポーラプレートとしても知られる、2つの剛性プレートの間に挟まれる。GDLと同様に、分配プレートは導電性でなければならない。分配プレートは、典型的には、炭素複合材料、金属又はめっきした金属材料から作製される。分配プレートは、反応物質又は製品流体を、典型的には、MEA表面に刻まれたか、ミル処理されたか、成型されたか、又は印刷加工された1つ以上の流体伝達チャネルを介してMEA電極表面に、又はMEA電極表面から分配する。これらのチャネルは、流れ場(flow field)と呼ばれることがある。分配プレートは、スタック中の2つの連続的なMEAに

50

及びそれから流体を分配することができ、1つの面は燃料を第1MEAのアノードに導き、もう1つの面は酸化剤を次のMEAのカソードに導き（及び生成水を取り除き）、そのため「バイポーラプレート」と称される。あるいは、分配プレートは1つの側面上にのみチャネルを有して、その側面上においてのみ流体をMEAに又はそれから分配することができ、これは「モノポーラプレート」と称されることがある。当該技術分野において使用されるとき、用語バイポーラプレートは、典型的にはモノポーラプレートも包含する。典型的な燃料電池スタックは、バイポーラプレートと交互に積み重ねられた多くのMEAを含んでいる。

【0052】

本開示は、燃料電池の製造及び稼動に有用である。

10

【0053】

本開示の目的及び利点は以下の実施例によって更に例証されるが、これらの実施例に引用される具体的な物質及び量、並びにその他の条件及び詳細は、本開示を過度に制限する解釈されるべきではない。

【実施例】

【0054】

以下の実施例では、異なるアノード触媒を有するMEAを作製し、燃料欠乏耐性の特定試験の前後両方において、一連の標準的な燃料電池試験条件下で試験した。すべてのMEAは、同じ膜及び気体拡散層を使用し、2箇所の名目上同一の試験場及び電池機械設備で試験を行った。2つの添加量における従来の分散Pt/炭素（比較）、表面のIr準単層を含まないNSTF-PtCoMn三元合金（比較）、及び表面のIr準単層を含むNSTF-PtCoMn三元合金（本開示の対象である触媒）を含む、数種のアノード触媒を比較した。異なるアノード触媒を、OER（酸素発生反応速度）、ORR（酸素還元活性）、HOR（水素酸化活性）、並びに加速耐久性試験における性能及び表面積安定性に関して特徴付けた。

20

【0055】

NSTF触媒MEAの製造

以下の実施例では、ナノ構造薄膜（薄層触媒（NSTF）系MEA）を、2008年9月2日に米国特許第7,419,741号として発行された米国特許出願第10/674,594号、及び米国特許出願第11/248,561号に詳細に記載されるように作製及び接合した。複数要素を含むNSTF三元触媒を、上述の参考文献に記載されるように、種々の厚さのPt及び遷移金属の二層を用いたPtの層とCoMnの層とを交互にして作製した。NSTFアノード及びカソード触媒を33.0マイクロメートル（1.3ミル）厚の成型PEM（3M Companyから入手可能）の片面に約850の当量で積層付着することによってそれぞれ適用して、半触媒コーティング膜（1/2-CCM）を形成し、触媒側を外側にして2つの1/2-CCMを共に接合することでCCMを形成した。

30

【0056】

CCMの片側に設置されてMEAを形成する拡散-電流コレクタ（DCC）は、Teflonで処理して疎水性を高めたカーボン紙の電極バッキング層（Mitsubishi Rayon Corp.から入手可能）の片側に気体拡散微細層をコーティングすることによって製造した。全てのサンプルに同じ基本的なDCC及びPEMを使用した。

40

【0057】

本開示のMEAでは、1/2-CCMを作製するための積層の前に、Irの層をIrターゲットから蒸着NSTF-PtCoMn合金上にスパッタ蒸着した。以下の実施例では、5つの異なる平面相当厚（5オングストローム、10オングストローム、15オングストローム、30オングストローム、及び60オングストローム）のスパッタ蒸着したIrを評価した。NSTF-PtCoMnコーティングウイスカの幾何学的な表面積は約10であるため、これら5つの例における適用されたIrの有効表面原子厚はそれぞれおよそ0.5、1、1.5、3、及び6オングストロームである。理論に束縛されるものではな

50

いが、適用された Ir は、PtCoMn 結晶小面のステップ端に優先的に局所配置され、高電圧偏位時の溶解から Pt を保護すると同時に水の酸化に高い活性を有する、安定なナノスケールの島構造 (nano-island) を形成するであろうことが予想され得る。

【0058】

MEA の評価

MEA を 4 つの蛇行した流れ場を有する 50 cm^2 のセルに圧縮率約 10 % で取り付け、性能が安定するまで所定のプロトコルで動かした。一定流量条件で周囲気圧での動電位スキャン (potentiodynamic scanning) (PDS) 及び動電流スキャン (galvanodynamic scanning) (GDS) を含む複数の一連の操作条件下で試験を続けた。特に、PDS 分極曲線を使用して、Debe et al., 「Activities of Low Pt Loading, Carbon-less, Ultra-Thin Nanostructured Film-Based Electrodes for PEM Fuel Cells and Roll-Good Fabricated MEA Performances in Single Cells and Stacks」 2003 Fuel Cell Seminar Abstract Book, pp. 812~815 (「2003 FC Abstract」) の p. 812 以下 (図 4 を含む) (「第 2 の方法」と称されている) に記載される方法にしたがって、各触媒組成物の比活性を測定した。この参考文献では、NSTF触媒の基本的な領域の比活性は、Pt / C 分散触媒よりも約 5 倍大きかったことが示されている。

【0059】

実施例 1 : アノード安定性試験

4 つの比較電極、すなわち 2 つの NSTF (表 I の MEA タイプ 1) 及び 2 つの Pt / 炭素 (表 I の MEA タイプ 3 及び 4) を試験し、本開示の 2 つの電極 (表 I の MEA タイプ 2) を試験した。

【0060】

10

20

【表1】

MEAタイプ	MEAの数	アノード	カソード
1	2	NSTF-PtCoMn中、0.1mg/cm ² Pt	PtCoMn/NSTF中、0.15mg/cm ² Pt
2	2	NSTF-PtCoMn中 (15オングストロームのIrを伴う)、0.1mg/cm ² Pt	PtCoMn/NSTF中、0.15mg/cm ² Pt
3	1	0.2mg/cm ² Pt/炭素	0.2mg/cm ² Pt/炭素
4	1	0.4mg/cm ² Pt/炭素	0.4mg/cm ² Pt/炭素

10

20

30

40

【0061】

耐久性試験方法

耐久性試験方法では、最初に初期基準燃料電池性能を上述したように評価した。酸素発生反応(OER)の特定試験は、2mA/cm²を、アノードにN₂を付加した電池に強制的に5時間流すことにより、アノードを「腐食」させることであった。電池は定電流モードで操作し、電池電位を経時的にモニターした。次に、OER試験後に再度、電池性能

50

を測定した。その後、熱サイクルを行って性能を可能な限り回復させた後、3度目の電池性能を測定した。電池性能は、80 / 80 / 80、0 / 0 p s i g アウトレット、696 / 1657 S C C M H₂ / 空気G D S (0 A / cm² - > 0.40 V - > 0 A / cm²、0.05 A / cm² / ステップ、20 s / ステップという条件下で測定した。

【0062】

図1は、カソードの1%H₂電位に対する電池アノード電位の、2 mA / cm²の強制電流下における経時グラフを示す。図に見られるように、NSTFのグラフは、分散Pt / Cのグラフとはかなり異なり、1.8ボルトを超える非常に高い電池電位の時間帯から分かるように、触媒担体の炭素酸化の証拠を示している。表面イリジウムのない2つの基準NSTF Pt Co Mn MEAは、異なる種類のグラフを示し、ここで電池電位はより一様に約1.6ボルトへ上昇した後、約1.5ボルトまで次第に低下している。このようなMEAは両方とも、ほぼ同じグラフを有した（「0.10 mg / cm² Pt Co Mn」と表示される）。アノード上に表面イリジウムを有する2つのMEAが図1に示され（「変性NSTF」と表示される）、最初は電池電位を1.4ボルト付近に保ち、その後、1.5ボルトまで次第に上昇したことを明確に示している。これらのグラフは、NSTF Pt Co Mnが、電池反転状態においてアノード電位を制限できるため、分散Pt / Cより優れていることを示しているが、表面に15オングストロームのイリジウムを添加すると、電位をより低く、より腐食しにくい電位に制限する点で更により優れていることを示している。

【0063】

図1において、Pt / C電極の電圧の経時グラフは、2相の炭素担体が酸化され得ることを示唆している。電位は1.8 Vに達している。NSTF - Pt Co Mn基準電位は、標準的なPt / Cより良好な<1.6 Vに保たれている。NSTF - Pt Co Mn + 15オングストロームIr触媒は、OER電位で~1.4 Vまでの著しい減少を示している。

【0064】

すべてのMEAは電池反転試験後にかなりの性能を失ったが、MEAの熱サイクル（電池を停止して冷却した後、再始動することを数回繰り返す）を行うことにより、図2に示すように損失の大部分を回復した。図2は、NSTF - Pt Co MnがPt / Cアノードより性能の損失がより少なく、NSTF - Pt Co Mn + 15オングストロームIrが加速試験で損失が更により少なかったことを示している。

【0065】

図2において、0.4 Pt / CアノードMEAは、0.2 Pt / CアノードMEAより不可逆的な劣化がわずかに少ないように見受けられた。HFRの変化の範囲はほぼ同等に見受けられる。2つのNSTF Pt Co Mn MEAの不可逆的な損失は、Pt / Cよりかなり少ない。表面Irを有するNSTF触媒（「0.10 Pt Co Mn (mod.) / NSTF」と表示される）は、試験したいずれのMEAでも性能又はHFR上昇において不可逆的な損失が更に少ないことを示している。

【0066】

図3は、図2のMEAについて、耐久性試験後に生じる高周波抵抗（HFR）及びインピーダンス損失補正電圧の変化をまとめている。HFRの変化は、電極と接触する気体拡散層（GDL）への損傷によるものと考えられる。

【0067】

図3は、0.2及び0.4 Pt / C MEAが、NSTF - Pt Co Mnサンプルの<20 mVに比べて、80及び150 mVのインピーダンス補正電圧を失ったことを示している。Irの存在は、この電圧損失を更に減少させ、NSTF MEAにおいてHFRの変化を減少させる点でも有益であった。

【0068】

実施例2. Ir濃度に対するOER分極曲線

この実施例では、4つの異なる濃度の表面Irを有するNSTF Pt Co MnアノードのOER分極曲線を比較する：Irなし（FC13259、比較）、10オングストロ

10

20

30

40

50

ーム平面相当 (F C 1 3 4 3 6) 、 15 オングストローム平面相当 (F C 1 3 3 6 6) 、及び 30 オングストローム平面相当 (F C 1 3 4 0 4) 。表 II は、サンプル M E A の N S T F アノード及び N S T F カソードの組成物をまとめている。

【 0 0 6 9 】

【 表 2 】

サンプル	アノード電極	カソード電極
F C 1 3 2 5 9	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2)	P t (0. 2 m g / c m 2)
F C 1 3 3 6 6	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2) + 1 5 A l r	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2)
F C 1 3 4 0 4	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2) + 3 0 A l r	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2)
F C 1 3 4 3 6	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2) + 1 0 A l r	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2)
F C 1 3 6 3 9	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2) + 5 A l r	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2)
F C 1 3 7 9 3	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2) + 6 0 A l r	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2)
F C 1 3 5 3 0	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2)	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2)
F C 1 3 3 3 6	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2) + 1 5 A l r	P t C o M n (0. 1 m g / c m 2)

【 0 0 7 0 】

図 4 は、表 II に示した M E A からの記録された O E R 分極曲線を示している。 O E R 分極曲線の測定は、作業電極上の N₂ 、及び参照 / 対電極上の 1 % H₂ で行った。ポテンシオスタットを使用して電位を変化させ、電流の反応を測定した。所定の電圧で電流密度

10

20

30

40

50

がより高いと、OERの反応速度に対して触媒がより活性であることを示す。1.5Vにおいて、NSTF PtCoMn合金の表面に10のIrを加えると、OER電流が1.3から21mA/cm²まで上昇し、Irを15及び30オングストロームに増加すると、電流密度がそれぞれ30及び40mA/cm²超まで上昇した。これは、PtCoMnの表面に30オングストロームのIrを加えることにより、OERの反応速度が30倍に上昇することを示唆している。

【0071】

図5は、表IIに示したMEA、並びに5及び60オングストロームのIrの表面層が加えられた更なるMEAからの記録されたOER分極曲線を示している。

【0072】

本開示の様々な修正及び変更は、本開示の範囲及び原理から逸脱することなく当業者には明白であり、また、本発明は、上記で説明した例示的な実施形態に不当に限定して理解すべきではない。

本発明はまた、以下の内容を包含する。

(1) ナノスケールの触媒粒子の薄膜を支持する微細構造担体ウイスカを含むナノ構造要素を含み、前記ナノ構造要素が、1~100オングストロームの平面相当厚を有するイリジウムの表面層を支持する、燃料電池用触媒。

(2) ナノスケールの触媒粒子の薄膜を支持する微細構造担体ウイスカを含むナノ構造要素を含み、前記ナノ構造要素が、イリジウムの表面準单層を支持する、燃料電池用触媒。

(3) ナノスケールの触媒粒子の薄膜を支持する微細構造担体ウイスカを含むナノ構造要素を含み、前記ナノ構造要素が、イリジウムの非遮蔽表面層を支持する、燃料電池用触媒。

(4) 前記イリジウムの表面層が準单層である、項目(1)又は(3)に記載の燃料電池用触媒。

(5) 前記イリジウムの表面層が、1~100オングストロームの平面相当厚を有する、項目(3)に記載の燃料電池用触媒。

(6) 前記イリジウムの表面層が、5~60オングストロームの平面相当厚を有する、項目(1)~(5)のいずれか一項に記載の燃料電池用触媒。

(7) イリジウムの表面準单層を支持する触媒表面を含む、燃料電池用触媒。

(8) イリジウムの非遮蔽表面層を支持する触媒表面を含む、燃料電池用触媒。

(9) 前記イリジウムの表面層が準单層である、項目(8)に記載の燃料電池用触媒。

(10) 導電性炭素材料を含まない、項目(1)~(9)のいずれか一項に記載の燃料電池用触媒。

(11) 前記イリジウムが、ゼロ酸化状態のイリジウムを含む、項目(1)~(10)のいずれか一項に記載の燃料電池用触媒。

(12) 項目(1)~(11)のいずれか一項に記載の触媒であるアノード触媒を含む、燃料電池用膜電極接合体。

10

20

30

【図1】

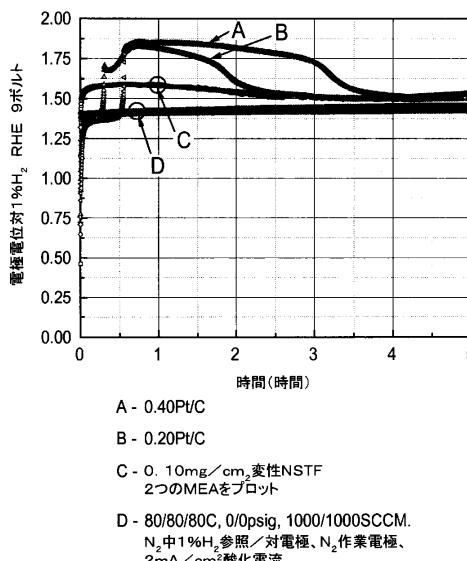
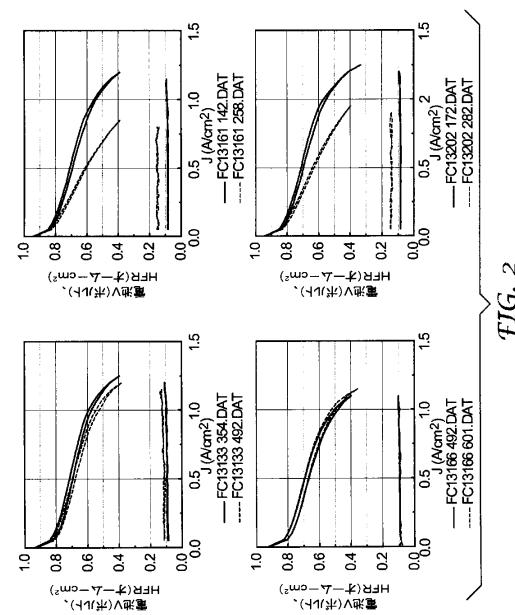


FIG. 1

【図2】



2

【 四 3 】

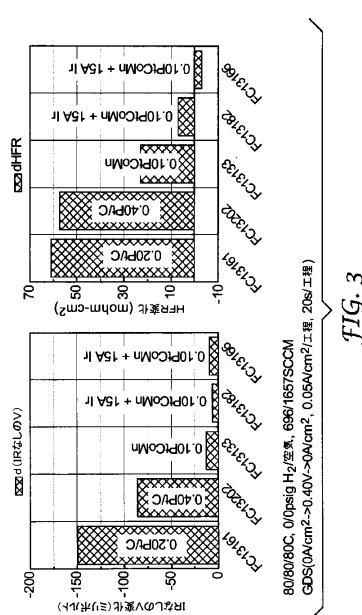


FIG. 3

【 図 4 】

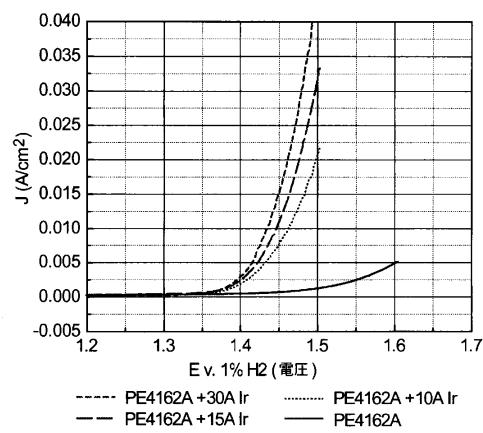


FIG. 4

【図5】

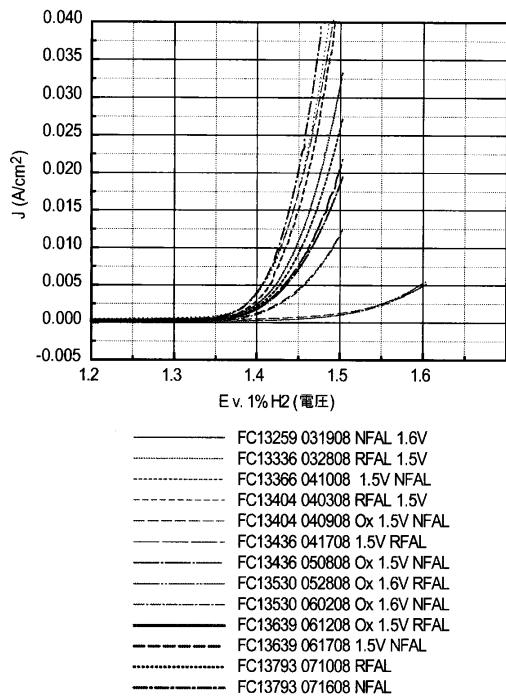


FIG. 5

フロントページの続き

(74)代理人 100102990
弁理士 小林 良博

(74)代理人 100160543
弁理士 河野上 正晴

(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 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

(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 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

(72)発明者 デベ, マーク ケー.
アメリカ合衆国, ミネソタ 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

(72)発明者 アタナソスキイ, ラドスラブ
アメリカ合衆国, ミネソタ 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

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特表2001-519594 (JP, A)
国際公開第2008/025751 (WO, A1)
特表2010-501345 (JP, A)
特表2005-501177 (JP, A)
特表2009-510705 (JP, A)
特開2005-135900 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86
H01M 4/92
H01M 4/90