



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109891647 A

(43)申请公布日 2019.06.14

(21)申请号 201780066415.0

(22)申请日 2017.10.11

(30)优先权数据

62/413,165 2016.10.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.04.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/056101 2017.10.11

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/080792 EN 2018.05.03

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 A·J·L·斯坦巴克

A·E·赫斯特 D·F·范德维莱特

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

代理人 李勇 黄海波

(51)Int.Cl.

H01M 4/92(2006.01)

H01M 4/98(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

B01J 37/34(2006.01)

B01J 37/06(2006.01)

H01M 8/1018(2006.01)

B01J 37/00(2006.01)

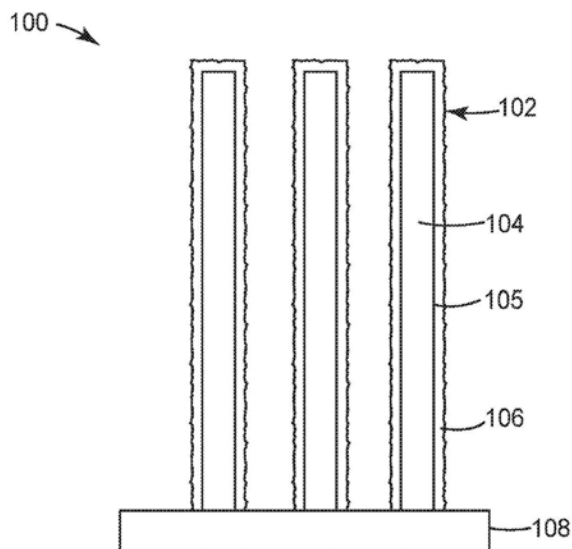
权利要求书1页 说明书20页 附图15页

(54)发明名称

用于燃料电池的PT-NI-IR催化剂

(57)摘要

本发明公开了一种包含PtNiIr的纳米多孔氧化还原催化剂材料,该催化剂材料优选具有式 $Pt_xNi_yIr_z$ ,其中x在26.6至47.8的范围内,y在48.7至70的范围内,并且z在1至11.4的范围内。该纳米多孔氧化还原催化剂材料例如可用于燃料电池膜电极组件中。



1. 一种纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料包含PtNiIr。
2. 根据权利要求1所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料具有直径在1nm至10nm的范围内的孔。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中所述PtNiIr材料具有式 $Pt_xNi_yIr_z$ ,并且其中x在26.6至47.8的范围内,y在48.7至70的范围内,并且z在1至11.4的范围内。
4. 根据权利要求3所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中x在26.6至47.6的范围内,y在48.7至69.3的范围内,并且z在1至11.4的范围内。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料呈包含铂和镍的至少一个纳米多孔层的形式,其中在包含铂和镍的所述纳米多孔层中的至少一者上存在包含铱的层。
6. 根据权利要求5所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中所述包含铱的层具有最多至50nm的平面等值厚度。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料具有暴露的铱表面层。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中铂与铱的重量比在1:1至50:1的范围内。
9. 一种包含纳米结构化元件的催化剂,所述纳米结构化元件包括微结构化支承晶须,所述微结构化支承晶须具有至少部分地由前述任一项权利要求所述的纳米多孔氧还原催化剂材料覆盖的外表面。
10. 一种燃料电池膜电机组件,所述燃料电池膜电机组件包括根据权利要求9所述的催化剂。
11. 一种方法,所述方法包括:  
提供包含PtNiIr的氧还原催化剂材料,其中存在包含铂和镍的层;以及  
对包含铂和镍的至少一些层进行脱合金以将镍从至少一个层去除以便提供根据权利要求1至9中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料。
12. 根据权利要求11所述的方法,还包括在脱合金之前对所述催化剂进行退火。
13. 根据任一项权利要求11或12所述的方法,还包括使铂和镍从包含铂和镍的靶沉积,以及使铱从包含铱的靶沉积。
14. 一种根据任一项权利要求11或12所述的制备催化剂的方法,还包括使铂从包含铂的靶沉积,使镍从包含镍的靶沉积,以及使铱从包含铱的靶沉积。
15. 一种制备根据权利要求1至9中任一项所述的催化剂的方法,所述方法包括:  
使铂和镍从包含铂和镍的靶沉积以提供包含铂和镍的第一层;  
使包含铱的层从包含铱的靶沉积;  
按顺序重复所述前述两个步骤至少一次;以及  
对包含铂和镍的至少一个层进行脱合金以将镍从所述层去除,在一些实施方案中,存在直径在1nm至10nm的范围内(在一些实施方案中,在2nm至8nm的范围内,或甚至3nm至7nm的范围内)的孔,其中所述镍被去除。
16. 根据权利要求15所述的方法,还包括在脱合金之前对所述层进行退火。

## 用于燃料电池的PT-NI-IR催化剂

### [0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年10月26日提交的美国临时专利申请62/413165的权益,该专利申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

### 背景技术

[0003] 燃料电池经由燃料的电化学氧化和氧化剂的还原产生电。燃料电池通常按电解质类型和燃料与氧化剂反应物的类型进行分类。一种类型的燃料电池是聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC),其中电解质是聚合物离子导体并且反应物是氢燃料和作为氧化剂的氧气。氧气通常从环境空气提供。

[0004] PEMFC通常需要使用电催化剂来提高氢氧化反应(HOR)和氧还原反应(ORR)的反应速率,这改进了PEMFC性能。PEMFC电催化剂通常包括铂,一种相对昂贵的贵金属。通常期望使PEMFC装置中的铂含量最小化来使成本最小化。然而,需要足够的铂含量来提供足够的催化活性和PEMFC装置性能。这样,期望增加每单位催化剂质量的催化剂活性(质量活性)。存在两种一般方法来增加质量活性,即,增加每单位催化剂表面积的催化剂活性(比活性)和增加每催化剂质量的催化剂表面积(比表面积或比面积)。HOR和ORR发生在催化剂表面上,因此增加比表面积和/或比活性可减少实现期望的绝对性能所需的催化剂的量,从而降低成本。

[0005] 为了使比面积最大化,PEMFC电催化剂经常在支承材料上呈纳米级薄膜或颗粒的形式。用于纳米颗粒PEMFC电催化剂的示例性支承材料是炭黑,并且用于薄膜电催化剂的示例性支承材料是晶须。

[0006] 为了增加比活性,PEMFC Pt ORR电催化剂通常也包括某些过渡金属,诸如钴或镍。不受理论的约束,据信将某些过渡金属掺入Pt晶格中诱导了催化剂表面处Pt原子的收缩,这通过改性分子氧键合和离解能以及反应中间体和/或旁观物质的键合能提高动力学反应速率。

[0007] PEMFC电催化剂可掺入其它贵金属。例如,可将HOR PEMFC Pt电催化剂与钌合金化,以改进对一氧化碳(一种已知的Pt催化剂毒物)的耐受性。HOR和ORR PEMFC电催化剂也可掺入铱来促进改进氧析出反应(OER)的活性。改进的OER活性可在无燃料的意外操作下和在PEMFC系统启动和关闭期间改进PEMFC的耐久性。然而,将铱掺入PEMFC ORR电催化剂中可导致质量活性降低和催化剂成本更高。铱比铂对ORR具有相对更低的比活性,从而潜在地导致质量活性降低。铱也是贵金属,并且因此其掺入可增加成本。这样,掺入PEMFC ORR电催化剂中铱的量应平衡改进的OER活性和降低的ORR活性。

[0008] PEMFC电催化剂可具有不同的结构和组合形态。该结构和组合形态经常在电催化剂制备期间通过特定处理方法(诸如电催化剂沉积方法和退火方法的变型形式)进行调控。PEMFC电催化剂可在组成上是均一化的,在组成上分层,或可在整个电催化剂上包含组成梯度。对电催化剂内组成分布的调控可改进电催化剂的活性和耐久性。PEMFC电催化剂颗粒或纳米级膜可具有基本上平滑的表面或具有原子或纳米级粗糙度。PEMFC电催化剂可在结构

上是均一化的或可以是纳米多孔的,由纳米级孔和固体催化剂系带组成。

[0009] 与结构上均一化的电催化剂相比,纳米多孔PEMFC电催化剂可具有更高的比面积,从而降低成本。纳米多孔催化剂由许多互连的纳米级催化剂系带组成,并且纳米多孔材料的表面积取决于纳米级系带的直径和体积数密度。当纳米级系带直径减小并且体积数密度增大时,期望表面积增大。

[0010] 形成纳米多孔PEMFC电催化剂的一种方法是经由对富含过渡金属的Pt合金前体进行脱合金,诸如具有30原子%Pt和70原子%Ni的PtNi合金。在脱合金期间,使前体暴露于过渡金属溶解并且表面Pt具有足够移动性的情况,以允许亚表面过渡金属暴露并形成分离纳米孔的纳米级系带。可经由自由腐蚀方法(诸如暴露于酸)或经由暴露于重复电化学氧化和还原循环来诱导脱合金以形成纳米孔。电催化剂纳米孔形成可在PEMFC内进行电化学操作期间自发地发生,或可在PEMFC操作之前经由非原位处理发生。

[0011] 在PEMFC装置中,由于诱导结构和组成变化的多种降解机制,电催化剂可随时间的推移而损失性能。这类性能损失可缩短这类系统的实际使用寿命。例如,由于每单位表面积的电催化剂活性的损失和电催化剂表面积的损失,可能发生电催化剂降解。电催化剂比活性可例如由于电催化剂合金元素的溶解而损失。无孔纳米颗粒和纳米级薄膜可例如由于Pt溶解、颗粒烧结和表面粗糙度的损失而损失表面积。例如,由于增大的纳米级系带直径和降低的纳米级系带密度,纳米多孔电催化剂可另外损失表面积。

[0012] 期望包含这类催化剂的另外的电催化剂和系统,包括解决上文论述的问题中的一个或多个的那些。

## 发明内容

[0013] 在一个方面,本公开提供一种包含PtNiIr的纳米多孔氧还原催化剂材料。在一些实施方案中,纳米多孔氧还原催化剂材料具有式 $Pt_xNi_yIr_z$ ,其中x在26.6至47.8的范围内,y在48.7至70的范围内,并且z在1至11.4的范围内(在一些实施方案中,x在26.6至47.6的范围内,y在48.7至69.3的范围内并且z在1至11.4的范围内;x在26.6至30的范围内,y在17至62的范围内,并且z在1至11.4的范围内;或甚至x在47.6至47.8的范围内,y在48.7至52.2的范围内,并且z在0至3.7的范围内;或者甚至在一个示例性实施方案中,x为28.1,y为64.9并且z为7.0)。在一些实施方案中,催化剂材料作为氧还原催化剂材料起作用。在一些实施方案中,纳米多孔氧还原催化剂材料具有1nm至10nm的范围内(在一些实施方案中,在2nm至8nm的范围内,或甚至3nm至7nm的范围内)的直径的孔。

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

[0015] 令人惊奇的是,在加速电催化剂老化之后,申请人发现向纳米多孔PtNi催化剂添加铱可基本上改进质量活性、比面积和/或性能的保持。无论是掺入到催化剂的本体中还是在催化剂表面处,无论是在退火之前或退火之后,掺入到催化剂的表面中还是掺入到其处,以及无论是在经由脱合金形成纳米级孔隙度之前或之后,掺入到催化剂的表面中还是掺入到其处,均观察到铱改进了耐久性。

[0016] 本文描述的纳米多孔氧还原催化剂材料例如可用于燃料电池膜电极组件中。例如,用于燃料电池膜电极组件中的催化剂可包括纳米结构化元件,该纳米结构化元件包含微结构化支承晶须,该微结构化支承晶须具有至少部分地被本文所描述的纳米多孔氧还原

催化剂材料覆盖的外表面。

### 附图说明

- [0017] 图1是本文描述的示例性催化剂的侧视图。
- [0018] 图1A是本文描述的示例性催化剂的侧视图。
- [0019] 图2是示例性燃料电池的示意图。
- [0020] 图3A是实施例1-8和比较例A催化剂的电催化剂质量活性归一化为铂含量的曲线图。
- [0021] 图3B是实施例1-8和比较例A催化剂的电催化剂活性归一化为总铂族金属含量的曲线图。
- [0022] 图3C是实施例1-8和比较例A催化剂的电催化剂表面积归一化为铂含量的曲线图。
- [0023] 图3D是实施例1-8和比较例A催化剂的电催化剂表面积归一化为总铂族金属含量的曲线图。
- [0024] 图3E是实施例1-8和比较例A催化剂的燃料电池性能的曲线图。
- [0025] 图4A是对于实施例1-8和比较例A,在耐久性测试之后电催化剂活性的变化归一化为铂含量的曲线图。
- [0026] 图4B是对于实施例1-8和比较例A,在耐久性测试之后电催化剂表面积的变化归一化为铂含量的曲线图。
- [0027] 图4C是对于实施例1-8和比较例A,在耐久性测试之后燃料电池性能的变化曲线图。
- [0028] 图5A是比较例B在225,000X下的透射电子显微图(TEM)。
- [0029] 图5B是比较例B的一组能量色散光谱(EDS)元素组成图。
- [0030] 图6A是比较例C在225,000X下的透射电子显微图。
- [0031] 图6B是比较例C的一组能量色散光谱元素组成图。
- [0032] 图7A是实施例9在225,000X下的透射电子显微图。
- [0033] 图7B是实施例9的一组能量色散光谱元素组成图。
- [0034] 图8A是比较例B的穿过催化晶须的整个厚度截取的以元素质量百分比表示的线性组成分布。
- [0035] 图8B是比较例B的穿过催化晶须的整个厚度截取的以元素摩尔分数表示的线性组成分布。
- [0036] 图8C是比较例C的穿过催化晶须的整个厚度截取的以元素质量百分比表示的线性组成分布。
- [0037] 图8D是比较例C的穿过催化晶须的整个厚度截取的以元素摩尔分数表示的线性组成分布。
- [0038] 图8E是实施例9的穿过催化晶须的整个厚度截取的以元素质量百分比表示的线性组成分布。
- [0039] 图8F是实施例9的穿过催化晶须的整个厚度截取的以元素摩尔分数表示的线性组成分布。
- [0040] 图9是比较例B和C以及实施例9的X射线衍射光谱。

- [0041] 图10A是比较例B的在耐久性测试之前和之后测量的一组燃料电池性能曲线。
- [0042] 图10B是比较例C的在耐久性测试之前和之后测量的一组燃料电池性能曲线。
- [0043] 图10C是实施例9的在耐久性测试之前和之后测量的一组燃料电池性能曲线。
- [0044] 图11A是比较例D的在耐久性测试之前和之后测量的一组燃料电池性能曲线。
- [0045] 图11B是实施例10的在耐久性测试之前和之后测量的一组燃料电池性能曲线。
- [0046] 图11C是实施例11的在耐久性测试之前和之后测量的一组燃料电池性能曲线。

### 具体实施方式

[0047] 参考图1,基底108上的示例性催化剂100具有纳米结构化元件102,该纳米结构化元件102具有微结构化晶须104,该微结构化晶须104具有至少部分地由包含PtNiIr的纳米多孔氧还原催化剂材料106覆盖的外表面105。

[0048] 用于制备本文描述的纳米多孔氧还原催化剂材料的一种示例性方法包括:

[0049] 提供包含PtNiIr的氧还原催化剂材料,其中存在包含铂和镍的层;以及

[0050] 对包含铂和镍的至少一些层进行脱合金以将镍从至少一个层去除以便提供本文描述的纳米多孔氧还原催化剂材料。

[0051] 用于制备本文描述的纳米多孔氧还原催化剂材料的另一种示例性方法包括:

[0052] 使铂和镍从包含铂和镍的靶沉积以提供包含铂和镍的第一层;

[0053] 使包含铱的层从包含铱的靶沉积;

[0054] 按顺序重复前述两个步骤至少一次(在一些实施方案中,重复2次、3次、4次、5次、10次、15次、20次、25次、50次、75次、100次、150次、200次、250次或甚至至少275次);以及

[0055] 对包含铂和镍的至少一个层进行脱合金以将镍从该层去除以便提供本文描述的纳米多孔氧还原催化剂材料。

[0056] 参考图1A,在一些实施方案中,被脱合金的层是催化剂的一部分,该催化剂诸如基底1108上的示例性催化剂1100,该催化剂1100具有纳米结构化元件1102,该纳米结构化元件1102具有微结构化晶须1104,该微结构化晶须1104具有至少部分地由包含PtNiIr的具有孔1110的催化剂材料1106覆盖的外表面1105。

[0057] 合适的晶须可通过本领域中已知的技术提供,这些技术包括美国专利4,812,352 (Debe)、5,039,561 (Debe)、5,338,430 (Parsonage等人)、6,136,412 (Spiewak等人)和7,419,741 (Vernstrom等人)中所描述的那些,这些专利的公开内容以引用的方式并入本文。一般来讲,纳米结构化晶须可通过例如在基底(例如,微结构化催化剂转移聚合物片材)上真空沉积(例如,通过升华)有机或无机材料层,然后就茈红沉积而言,通过热退火将茈红颜料转换成纳米结构化晶须来提供。通常,真空沉积步骤在等于或低于约10<sup>-3</sup>托或0.1帕斯卡的总压力下进行。示例性微观结构通过有机颜料C.I. 颜料红149(即,N,N'-二(3,5-二甲苯基)茈-3,4:9,10-双(二甲酰亚胺))的热升华和真空退火来制备。制备有机纳米结构化层的方法报道于例如Materials Science and Engineering(材料科学与工程),A158(1992年),第1-6页;J.Vac.科学杂志,Technol.A,5(4),1987年,7月/8月,第1914-16页;J.Vac.科学杂志,Technol.A,6,(3),1988年,5月/8月,第1907-11页;Thin Solid Films(固态薄膜),第186期,1990年,第327-47页;J.Mat.Sci.,25,1990,第5257-68页;Rapidly Quenched Metals,Proc.of the Fifth Int.Conf.on Rapidly Quenched Metals,Wurzberg,Germany

(快速淬火金属,德国乌兹堡第五届快速淬火金属国际会议记录)(1984年9月3日-7日), S.Steeb等人编辑,纽约的爱尔泽科学出版社公司(Elsevier Science Publishers B.V., New York)(1985年),第1117-24页;Photo.Sci.and Eng.,24,(4),7月/8月,1980年,第211-16页;以及美国专利申请号4,340,276(Maffitt等人)和4,568,598(Bilkadi等人)中,其公开内容以引用方式并入本文。使用碳纳米管阵列的催化剂层的特性报道于论文“High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays(良好对齐碳纳米管阵列上铂的高分散和电催化特性”,《碳》,2004年,第42卷,第191-197页)。使用草硅或毛硅的催化剂层的特性报道于例如美国专利申请公开2004/0048466 A1(Gore等人)中。

[0058] 真空沉积可在任何合适的设备中进行(参见例如,美国专利5,338,430(Parsonage等人)、5,879,827(Debe等人)、5,879,828(Debe等人)、6,040,077(Debe等人)和6,319,293(Debe等人),以及美国专利申请公开2002/0004453 A1(Haugen等人),其公开内容以引用方式并入本文)。一种示例性设备示意性地示出于美国专利5,338,430(Parsonage等人)的图4A中,并在所附文本中讨论,其中基底安装在转筒上,然后该转筒在升华或蒸发源上旋转以用于对有机前体(例如,花红颜料)进行沉积,然后对有机前体进行退火,以便形成晶须。

[0059] 通常,所沉积的花红颜料的标称厚度在约50nm至500nm范围内。通常,晶须的平均横截面尺寸在20nm至60nm的范围内,并且平均长度在0.3微米至3微米的范围内。

[0060] 在一些实施例中,晶须附接到背衬。示例性背衬包括聚酰亚胺、尼龙、金属箔,或能够承受高达300°C的热退火温度的其它材料。在一些实施方案中,背衬的平均厚度在25微米至125微米的范围内。

[0061] 在一些实施方案中,背衬在其表面的至少一个上表面具有微结构。在一些实施方案中,微结构由形状和尺寸基本一致的特征结构构成,该特征结构是晶须的平均尺寸的至少三倍(在一些实施方案中,至少四倍、五倍、十倍或更多倍)。微结构的形状可为例如V型沟槽和峰(参见,例如美国专利6,136,412(Spiewak等人),该专利的公开内容以引用的方式并入本文)或锥体(参见,例如美国专利7,901,829(Debe等人),该专利的公开内容以引用的方式并入本文)。在一些实施方案中,微结构特征的一些部分以周期方式在平均或多数微结构化峰上延伸,诸如每第31个V沟槽峰比其两侧的那些V沟槽峰高25%或50%或甚至100%。在一些实施方案中,在多数微结构化峰上方延伸的这部分特征结构可为至多10%(在一些实施方案中,至多3%、2%或甚至至多1%)。在辊到辊涂覆操作中,当涂覆基底在辊的表面上移动时,使用偶尔较高的微结构特征可有利于保护一致较小的微结构峰。偶尔较高的特征结构接触辊的表面,而不接触较小微结构的峰,因此随着基底在涂覆过程中移动,很少的纳米结构化材料或晶须材料可能被刮擦或以其它方式被破坏。在一些实施方案中,微结构特征基本上小于膜的一半厚度,其中在制备膜电极组件时,催化剂将转移至该膜。这使得在催化剂转移过程期间,较高的微结构特征不渗透穿过膜,其中较高的微结构特征可在膜的相对侧上叠置电极。在一些实施方案中,最高的微结构特征小于膜厚度的1/3或1/4。针对最薄的离子交换膜(例如,厚度约10微米至15微米),可能有利的是具有高度不大于约3微米至4.5微米的微结构特征的基底。在一些实施方案中,V形或其它微结构特征侧面的陡度或相邻的特征之间包括的角度期望是大约90°,从而便于在层合转移过程期间的催化剂转移,并且由于微结构层的表面积相对于基底背衬的平面几何表面为二的平方根(1.414)倍而使

得电极的表面积增大。

[0062] 在一些实施方案中,待脱合金的催化剂材料包括包含铂和镍的层以及在包含铂和镍的层上的包含铱的层。

[0063] 在一些实施方案中,包含铂和镍的待脱合金的催化剂材料层具有在0.4nm至70nm的范围内(在一些实施方案中,在0.4nm至10nm的范围内、0.4nm至5nm的范围内、1nm至25nm的范围内,或甚至1nm至10nm的范围内)的平面等值厚度,并且包含铱的层具有在0.01nm至20nm的范围内(在一些实施方案中,在0.01nm至10nm的范围内、0.01nm至5nm的范围内、0.02nm至2.5nm的范围内、或甚至0.02nm至1nm的范围内)的平面等值厚度(即,如果沉积在基本上平坦的平面基底上的厚度)。在一些实施方案中,共同地包含铂和镍的待脱合金的催化剂材料层具有最多至600nm(在一些实施方案中,最多至575nm、550nm、500nm、400nm、300nm、200nm、100nm、75nm、50nm、25nm、10nm、5nm、2.5nm、1nm或甚至最多至两个单层(例如,0.4nm);在一些实施方案中,在0.4nm至600nm、0.4nm至500nm、1nm至500nm、5nm至500nm、10nm至500nm、10nm至400nm、或甚至40nm至300nm的范围内)的平面等值厚度,并且包含铱的层具有最多至50nm(在一些实施方案中,最多至45nm、40nm、35nm、30nm、25nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、单层(例如,0.2nm)或甚至小于单层(例如,0.01nm);在一些实施方案中,在0.01nm至50nm、1nm至50nm、5nm至40nm或甚至5nm至35nm的范围内)的平面等值厚度。

[0064] 在一些实施方案中,待脱合金的催化剂材料包括交替的包含铂和镍的层和包含铱的层(即,包含铂和镍的层、包含铱的层、包含铂和镍的层、包含铱的层等等)。在一些实施方案中,至少2组、3组、4组、5组、10组、15组、20组、25组、50组、75组、100组、150组、200组、250组、或甚至至少275组交替层。

[0065] 单独沉积的催化剂层的厚度可例如取决于层的面催化剂负载量和催化剂密度。例如,将具有每平方厘米平面面积10微克Pt和沉积到平面基底上的密度为 $21.45\text{g}/\text{cm}^3$ 的Pt的单个层的厚度计算为4.7nm,并且具有相同面负载量的Ni层的厚度是11.2nm。

[0066] 在一些实施方案中,待脱合金的催化剂材料包括包含铂的层、在包含铂的层上的包含镍的层以及在包含镍的层上的包含铱的层。在一些实施方案中,待脱合金的催化剂材料包括包含镍的层、在包含镍的层上的包含铂的层以及在包含铂的层上的包含铱的层。在一些实施方案中,待脱合金的催化剂材料包括重复连续的单独的铂、镍和铱层。在一些实施方案中,至少2组、3组、4组、5组、10组、15组、20组、25组、50组、75组、100组、150组、200组、250组、或甚至至少275组重复层。

[0067] 在一些实施方案中,待脱合金的催化剂材料具有暴露的铱表面层。

[0068] 在一些实施方案中,独立地包含铂和镍的待脱合金的催化剂材料的每个层具有最多至100nm(在一些实施方案中,最多至50nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、单层(例如,0.2nm)或甚至最多至小于单层(例如,0.01nm);在一些实施方案中,在0.01nm至100nm、0.01nm至50nm、0.1nm至15nm、0.1nm至10nm或甚至1nm至5nm的范围内)的平面等值厚度。

[0069] 一般来讲,待脱合金的催化剂材料可通过本领域中已知的技术来沉积。示范性沉积技术包括独立地选自以下项的那些:溅射(包括反应溅射)、原子层沉积、分子有机化学气相沉积、分子束外延、热物理气相沉积、电喷射离子化真空沉积和脉冲激光沉积。另外的一

般细节可见于例如美国专利5,879,827 (Debe等人)、6,040,077 (Debe等人)和7,419,741 (Vernstrom等人),这些专利的公开内容以引用的方式并入本文。热物理气相沉积方法使用合适的高温(例如,经由电阻加热、电子束枪或激光)将靶(源材料)熔化或升华为气态,气态继而穿过真空区域,然后将气化形式冷凝到基底表面。热物理气相沉积设备为本领域中已知的,包括可例如作为金属蒸发器或作为有机分子蒸发器分别以商品名“METAL EVAPORATOR (ME-系列)”或“Organic Molecular Evaporator (DE-系列)”从德国德累斯顿的CreaPhys有限责任公司(CreaPhys GmbH,Dresden,Germany)获得;有机材料蒸发器的另一个示例可以商品名“ORGANIC MATERIALS EVAPORATION (ORMA-系列)”从英国牛津郡Mantis沉积有限公司(Mantis Deposition LTD,Oxfordshire,UK)获得。包括多个交替层的待脱合金的催化剂材料可例如从多个靶溅射出(例如,从第一靶溅射Pt,从第二靶溅射Ni以及从第三靶或从包括多于一种元素(例如,Pt和Ni)的靶溅射Ir)。如果催化剂涂覆使用单个靶完成,则可能希望该涂层在单个步骤中施加到气体分配层、气体分散层、催化剂转移层或膜上,使得催化剂涂层的冷凝热充分加热下方的催化剂或载体Pt、Ni或Ir等原子(如果适用)和基底表面,从而提供足够的表面移动性使得原子很好地混合并形成热力学稳定的合金。另选地,例如,可提供高温或加热的基底以促进该原子移动性。在一些实施方案中,溅射至少部分地在包含氩气的大气环境中进行。有机金属形式的催化剂可例如通过质量选择离子的软着陆或反应着陆技术来沉积。质量选择离子的软着陆用于将催化活性金属络合物连同有机配体从气相转移到惰性表面。该方法可用于制备具有限定活性部位的材料,从而在环境或传统真空条件下针对表面实现高度受控的分子设计。附加细节可参见例如Johnson等人的Anal.Chem.(分析化学)2010年,82,第5718-5727页,和Johnson等人的Chemistry:A European Journal(化学:欧洲杂志)2010年,16,第14433-14438页,这些文献的公开内容以引用的方式并入本文。

[0070] 在一些实施方案中,在脱合金之前或之后催化剂材料的铂与铱的重量比在1:1至50:1的范围内(在一些实施方案中,在2:1至40:1的范围内)。

[0071] 在一些实施方案中,用于制备脱合金的催化剂材料的方法包括使铂和镍从包含铂和镍的靶(例如,Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>靶)沉积以及使铱从包含铱的靶沉积。在一些实施方案中,包含铂和镍的层具有在0.4nm至580nm的范围内(在一些实施方案中,在0.4nm至72nm的范围内)的平面等值厚度,并且包含铱的层具有在0.01nm至32nm的范围内(在一些实施方案中,在0.01nm至16nm的范围内、或甚至0.01nm至2nm的范围内)的平面等值厚度。

[0072] 在一些实施方案中,用于制备本文描述的催化剂的方法包括使铂从包含铂的靶沉积,使镍从包含镍的靶沉积,以及使铱从包含铱的靶沉积。在一些实施方案中,包含铂的层、包含镍的相邻层和包含铱的相邻层共同地具有在0.5nm至50nm的范围内(在一些实施方案中,在0.5nm至30nm的范围内)的平面等值厚度。在一些实施方案中,包含铂的层具有在0.2nm至30nm的范围内(在一些实施方案中,在0.2nm至20nm、或甚至0.2nm至10nm的范围内)的平面等值厚度,包含镍的层具有在0.2nm至50nm的范围内(在一些实施方案中,在0.2nm至25nm、或甚至0.2nm至10nm的范围内)的平面等值厚度,并且包含铱的层具有在0.01nm至20nm的范围内(在一些实施方案中,在0.01nm至10nm、0.01nm至5nm、0.02nm至5nm、0.02nm至1nm、或甚至0.1nm至1nm的范围内)的平面等值厚度。在一些实施方案中,铂与铱的重量比在2.4:1至34.3:1的范围内(在一些实施方案中,在6.5:1至34.3:1或甚至9.7:1至34.3:1的范

围内)。

[0073] 纳米级孔隙度通常通过对催化剂材料进行脱合金以去除镍的一部分来提供。一般来讲,可通过本领域已知的技术,包括经由“自由腐蚀”方法(例如,浸入酸中)或经由电化学处理(例如,酸性介质中的潜在循环)来实现脱合金。在脱合金介质中具有足够不同的溶解速率的情况下和当更贵组分具有足够的表面移动性时,纳米级孔隙度形成通常发生在包含至少两种组分的合金中。对于另外的细节,参看例如Erlebacher等人的Nature(自然)2001年,410,第450-453页和美国专利6,805,972 B2(Erlebacher等人);8,673,773 B2(Oppermann等人);以及8,895,206 B2(Erlebacher等人),这些专利的公开内容以引用的方式并入本文中。

[0074] 在一些实施方案中,对待脱合金的催化剂材料或(已脱合金的)纳米多孔氧还原催化剂材料进行退火。在一些实施方案中,催化剂材料在脱合金之前进行退火。一般来讲,退火可通过本领域中已知的技术,包括经由例如烘箱或烤炉、利用激光器和利用红外技术加热催化剂来完成。退火可例如在惰性气体环境或反应性气体环境中进行。虽然不想受到理论的限制,但是据信退火可引起原子级结构变化,这可能影响催化剂的活性和耐久性。此外,据信对纳米级颗粒和膜进行退火可诱导原子构成中的移动性,这可引起颗粒或薄膜晶粒的生长。在多元素混合物、合金或分层颗粒和膜的情况下,据信退火可诱导例如颗粒或膜内的组分与表面的分离,无规无序合金的形成以及有序的金属间化合物的形成,这取决于组分元素特性和退火环境。对于关于退火的另外细节,例如参看van der Vliet等人的Nature Materials(自然材料)2012年,11,第1051-1058页;Wang等人的Nature Materials(自然材料)2013年,12,第81-87页;以及美国专利8,748,330 B2(Debe等人),这些专利的公开内容以引用的方式并入本文中。

[0075] 在一些实施方案中,本文描述的纳米多孔氧还原催化剂材料呈包含铂和镍的至少一个纳米多孔层的形式。在一些实施方案中,包含铂和镍的纳米多孔层具有最多至600nm(在一些实施方案中,最多至575nm、550nm、500nm、400nm、300nm、200nm、100nm、75nm、50nm、25nm、10nm、5nm、2.5nm、1nm或甚至最多至两个单层(例如,0.4nm);在一些实施方案中,在0.4nm至600nm、0.4nm至500nm、1nm至500nm、5nm至500nm、10nm至500nm、10nm至400nm、或甚至40nm至300nm的范围内)的平面等值厚度(即,当沉积在基本上平坦的平面基底上时的厚度)。

[0076] 在一些实施方案中,本文描述的纳米多孔氧还原催化剂材料在包含铂和镍的纳米多孔层中的至少一者上存在包含铱的层。在一些实施方案中,催化剂材料具有暴露的铱表面层。在一些实施方案中,包含铱的层具有最多至50nm(在一些实施方案中,最多至45nm、40nm、35nm、30nm、25nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、单层(例如,0.2nm)或甚至小于单层(例如,0.01nm);在一些实施方案中,在0.01nm至50nm、1nm至50nm、5nm至40nm或甚至5nm至35nm的范围内)的平面等值厚度。

[0077] 在一些实施方案中,本文描述的纳米多孔氧还原催化剂材料具有至少两个结晶相,其中结晶相中的一个比另一个结晶相更富含Ni。在一些实施方案中,至少一个晶格参数在更富含Ni的结晶相与另一个结晶相之间存在差值,该差值为至少3.5%(在一些实施方案中,在3.3%至3.6%的范围内)。

[0078] 例如,本文描述的催化剂可用于燃料电池膜电极组件(MEA)。“膜电极组件”是指包

括膜、阳极电极层和阴极电极层和气体扩散层的燃料电池材料的层状夹层。通常,阴极催化剂层包括本文描述的催化剂,但是在一些实施方案中,阳极催化剂层独立地包括本文描述的催化剂。

[0079] MEA依次包括:

[0080] 具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一气体分配层;

[0081] 具有相背对的第一主表面和第二主表面的阳极催化剂层,该阳极催化剂包括第一催化剂;

[0082] 电解质膜;

[0083] 具有相背对的第一主表面和第二主表面的阴极催化剂层,该阴极催化剂包括第二催化剂;以及

[0084] 具有相背对的第一主表面和第二主表面的第二气体分配层。

[0085] 电解质膜在阳极催化剂层与阴极催化剂层之间传导反应中间离子。电解质膜优选在电化学环境中具有高的耐久性,包括化学和电化学氧化稳定性。电解质膜优选具有低离子电阻用于传送反应中间离子,但对于其它离子、电子和反应物物质是相对不可渗透的屏障。在一些实施方案中,电解质膜是传导阳离子的质子交换膜(PEM)。在PEM燃料电池中,电解质膜优选传导质子。PEM通常是由结构主链和侧基式阳离子交换基团组成的部分氟化聚合物或全氟化聚合物。PEM例如以商品名“NAFION”得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE);以商品名“AQUIVION”得自比利时布鲁塞尔的索尔维(Solvay, Brussels, Belgium);以商品名“3M PFSA MEMBRANE”得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN);以及以商品名“FLEMION”得自日本东京的旭硝子玻璃有限公司(Asahi Glass Co., Tokyo, Japan)。

[0086] 气体分配层一般将气体均匀递送至电极,并且在一些实施方案中气体分配层导电。就燃料电池而言,它还提供去除蒸汽形式或液体形式的水。气体分配层通常是多孔的以允许在电极与流场之间传送反应物和产物。气体分配层的来源包括呈非织造纸或织造织物形式的无规取向以形成多孔层的碳纤维。非织造碳纸例如以商品名“GRAFIL U-105”得自日本东京的三菱丽阳株式会社(Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Tokyo, Japan);以商品名“TORAY”得自日本东京的东丽公司(Toray Corp.);以商品名“AVCARB”得自马萨诸塞州洛厄尔的AvCarb材料溶液公司(AvCarb Material Solutions, Lowell, MA);以商品名“SIGRACET”得自德国威斯巴登的西格里集团碳公司(SGL Group, the Carbon Company, Wiesbaden, Germany);以商品名“FREUDENBERG”得自德国魏恩海姆的科德宝FCCT欧洲股份公司&有限责任公司燃料电池组分技术公司(Freudenberg FCCT SE&Co.KG, Fuel Cell Component Technologies, Weinheim, Germany);以及以商品名“SPECTRACARB GDL”得自康涅狄格州谢尔顿的工程纤维技术(EFT)公司(Engineered Fibers Technology (EFT), Shelton, CT)。织造碳织物或布料例如以商品名“EC-CC1-060”和“EC-AC-CLOTH”得自马萨诸塞州沃本的电化学公司(Electro Chem Inc., Woburn, MA);以商品名“ELAT-LT”和“ELAT”得自印第安纳州克朗波因特的NuVant系统公司(NuVant Systems Inc., Crown Point, IN);以商品名“E-TEK ELAT LT”得自北美巴斯夫燃料电池有限责任公司(BASF Fuel Cell GmbH, North America);以及以商品名“ZOLTEK CARBON CLOTH”得自密苏里州圣路易斯的卓尔泰克公司(Zoltek Corp., St. Louis, MO)。非织造碳纸或织造织物可被处理来改性其疏水性

(例如,用聚四氟乙烯(PTFE)悬浮液处理,随后干燥和退火)。气体分散层通常包括亚微米电子传导性颗粒(例如,碳)和粘结剂(例如,PTFE)的多孔层。虽然不想受到理论的限制,但是据信气体分散层有利于反应物和产物水在电极与气体分配层之间传送。

[0087] 阳极催化剂或阴极催化剂中的至少一者具有晶须,该晶须具有本文描述的纳米多孔氧还原催化剂材料。“其它催化剂层”可以是本领域中已知的常规催化剂并且由本领域中已知的技术(例如,美国专利5,759,944(Buchanan等人)、5,068,161(Keck等人)和4,447,506(Luczak等人))提供,这些专利的公开内容以引用的方式并入本文中。

[0088] 在一些实施方案中,阴极催化剂和/或阳极催化剂层包括具有本文描述的纳米多孔氧还原催化剂材料的晶须。

[0089] 燃料电池是一种电化学装置,使得氢燃料和空气中的氧气结合以生成电、热和水。燃料电池不利用燃烧,因此,燃料电池生成少许(如果有的话)危害性的流出物。燃料电池将氢燃料和氧气直接转换为电能,并且其工作效率比例如内燃发电机高得多。

[0090] 参考图2,示范性燃料电池200包括邻近于阳极203的第一气体分配层201。邻近阳极203的是电解质膜204。阴极205与电解质膜204相邻设置,并且第二气体分配层207与阴极205相邻设置。在操作中,氢燃料被引入燃料电池200的阳极部分,从而穿过第一气体分配层201并位于阳极203之上。在阳极203处,氢燃料被分为氢离子( $H^+$ )和电子( $e^-$ )。

[0091] 电解质膜204仅允许氢离子或质子穿过电解质膜204到达燃料电池200的阴极部分。电子不能穿过电解质膜204,相反,而是以电流的形式流过外部电路。此电流可为电负载217(诸如电动马达)提供电力或者被引入能量存储装置(诸如可充电电池)。

[0092] 氧气经由第二分配层207流入燃料电池200的阴极侧中。当氧气穿过阴极205时,氧气、质子和电子结合以生成水和热。

#### [0093] 示范性实施方案

[0094] 1A. 一种纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料包含PtNiIr。

[0095] 2A. 根据示范性实施方案1A所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料具有直径在1nm至10nm的范围内(在一些实施方案中,在2nm至8nm的范围内,或甚至3nm至7nm的范围内)的孔。

[0096] 3A. 根据前述任一项A示范性实施方案所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中该PtNiIr材料具有式 $Pt_xNi_yIr_z$ ,并且其中x在26.6至47.8的范围内,y在48.7至70的范围内,并且z在1至11.4的范围内(在一些实施方案中,x在26.6至47.6的范围内,y在48.7至69.3的范围内并且z在1至11.4的范围内;x在26.6至30的范围内,y在17至62的范围内,并且z在1至11.4的范围内;或甚至x在47.6至47.8的范围内,y在48.7至52.2的范围内,并且z在0至3.7的范围内;或者甚至在一个示范性实施方案中,x为28.1,y为64.9并且z为7.0)。

[0097] 4A. 根据前述任一项A示范性实施方案所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料呈包含铂和镍的至少一个纳米多孔层的形式。

[0098] 5A. 根据示范性实施方案4A所述的纳米多孔氧还原催化剂,其中包含铂和镍的纳米多孔层具有最多至600nm(在一些实施方案中,最多至575nm、550nm、500nm、400nm、300nm、200nm、100nm、75nm、50nm、25nm、10nm、5nm、2.5nm、1nm或甚至最多至两个单层(例如,0.4nm);在一些实施方案中,在0.4nm至600nm、0.4nm至500nm、1nm至500nm、5nm至500nm、

10nm至500nm、10nm至400nm、或甚至40nm至300nm的范围内)的平面等值厚度。

[0099] 6A. 根据示范性实施方案4A或5A中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中在这些包含铂和镍的纳米多孔层中的至少一者上存在包含铱的层。

[0100] 7A. 根据示范性实施方案6A所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中该包含铱的层具有最多至50nm(在一些实施方案中,最多至45nm、40nm、35nm、30nm、25nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、单层(例如,0.2nm)或甚至小于单层(例如,0.01nm);在一些实施方案中,在0.01nm至50nm、1nm至50nm、5nm至40nm或甚至5nm至35nm的范围内)的平面等值厚度。

[0101] 8A. 根据前述任一项A示范性实施方案所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,所述纳米多孔氧还原催化剂材料具有暴露的铱表面层。

[0102] 9A. 根据前述任一项A示范性实施方案所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中存在至少两个结晶相,其中这些结晶相中的一个比另一个结晶相更富含Ni。在一些实施方案中,至少一个晶格参数在更富含Ni的结晶相与另一个结晶相之间存在差值,该差值为至少3.5%(在一些实施方案中,在3.3%至3.6%的范围内)。

[0103] 10A. 根据前述任一项A示范性实施方案所述的纳米多孔氧还原催化剂材料,其中铂与铱的重量比在1:1至50:1的范围内(在一些实施方案中,在2:1至40:1的范围内)。

[0104] 11A. 一种包含纳米结构化元件的催化剂,所述纳米结构化元件包括微结构化支承晶须,所述微结构化支承晶须具有至少部分地由前述任一项示范性实施方案所述的纳米多孔氧还原催化剂材料覆盖的外表面。

[0105] 12A. 一种燃料电池膜电极组件,所述燃料电池膜电极组件包括根据示范性实施方案11A所述的催化剂。

[0106] 1B. 一种方法,所述方法包括:

[0107] 提供包含PtNiIr的氧还原催化剂材料,其中存在包含铂和镍的层;以及

[0108] 对包含铂和镍的至少一些层进行脱合金以将镍从至少一个层去除以便提供示范性实施方案1A至10A中任一项所述的纳米多孔氧还原催化剂材料。在一些实施方案中,存在直径在1nm至10nm的范围内(在一些实施方案中,在2nm至8nm,或甚至3nm至7nm的范围内)的孔,其中该镍被去除。

[0109] 2B. 根据示范性实施方案1B所述的方法,还包括在脱合金之前对该催化剂进行退火。

[0110] 3B. 根据前述任一项B示范性实施方案所述的方法,还包括使铂和镍从包含铂和镍的靶沉积,以及使铱从包含铱的靶沉积。

[0111] 4B. 根据示范性实施方案3B所述的方法,其中该靶是Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>靶。

[0112] 5B. 一种根据任一项示范性实施方案1B或2B所述的制备催化剂的方法,还包括使铂从包含铂的靶沉积,使镍从包含镍的靶沉积,以及使铱从包含铱的靶沉积。

[0113] 6B. 根据前述任一项B示范性实施方案所述的方法,其中包含铂和镍的该氧化还原催化剂材料的层在脱合金之前具有在0.4nm至580nm的范围内(在一些实施方案中,在0.4nm至72nm的范围内)的平面等值厚度,并且包含铱的层具有在0.01nm至32nm的范围内(在一些实施方案中,在0.01nm至16nm、或甚至0.01nm至2nm的范围内)的平面等值厚度。

[0114] 7B. 根据前述任一项B示范性实施方案所述的方法,其中铂与铱的重量比在2.4:1

至34.3:1的范围内(在一些实施方案中,在6.5:1至34.3:1或甚至9.7:1至34.3:1的范围内)。

[0115] 1C.一种制备根据示例性实施方案1A至10A中任一项所述的催化剂的方法,该方法包括:

[0116] 使铂和镍从包含铂和镍的靶沉积以提供包含铂和镍的第一层;

[0117] 使包含铱的层从包含铱的靶沉积;

[0118] 按顺序重复前述两个步骤至少一次(在一些实施方案中,重复2次、3次、4次、5次、10次、15次、20次、25次、50次、75次、100次、150次、200次、250次或甚至至少275次);以及

[0119] 对包含铂和镍的至少一个层进行脱合金以将镍从该层去除。在一些实施方案中,存在直径在1nm至10nm的范围内(在一些实施方案中,在2nm至8nm,或甚至3nm至7nm的范围内)的孔,其中该镍被去除。

[0120] 2C.根据示例性实施方案1C所述的方法,其中该靶是Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>靶。

[0121] 3C.根据前述任一项C示例性实施方案所述的方法,还包括在脱合金之前对这些层进行退火。

[0122] 4C.根据前述任一项C示例性实施方案所述的方法,其中包含铂和镍的层具有在0.4nm至70nm的范围内(在一些实施方案中,在0.4nm至10nm、0.4nm至5nm,1nm至25nm,或甚至1nm至10nm的范围内)的平面等值厚度,并且包含铱的层具有在0.01nm至20nm的范围内(在一些实施方案中,在0.01nm至10nm、0.01nm至5nm,0.02nm至2.5nm,或甚至0.02nm至1nm的范围内)的平面等值厚度。

[0123] 以下实施例进一步说明了本发明的优点和实施方案,但是这些实施例中所提到的具体材料及其量以及其它条件和细节均不应被解释为是对本发明的不当限制。除非另外指明,否则所有份数和百分比均按重量计。

[0124] 实施例

[0125] 实施例1-实施例4

[0126] 使用描述于美国专利6,136,412(以引用的方式并入本文)的微结构化催化剂转移基底(或MCTS)作为基底,根据描述于美国专利5,338,430(Parsonage等人)、4,812,352(Debe)和5,039,561(Debe)(以引用的方式并入本文)的方法制造用作催化剂支承的纳米结构化晶须。花红颜料(即,N,N'-二(3,5-二甲苯基)花-3,4:9,10-双(二甲酰亚胺))(C.I.颜料红149,又称为“PR149”,购自北卡罗来纳州夏洛特的科莱恩公司(Clariant,Charlotte,NC))被升华真空沉积涂覆到标称厚度为200nm的MCTS上,在这之后对其进行退火。在沉积和退火之后,形成高度取向的晶体结构:其纵横比很大,可控制的长度约0.5微米至2微米,宽度约0.03-0.05微米,并且每平方微米的面数密度大约30个晶须,该结构的取向基本上垂直于下面的基底。

[0127] 通过使用直流磁控溅射方法将催化剂膜按顺序溅射涂覆到纳米结构化晶须层上来制备纳米结构化薄膜(NSTF)催化剂层。采用真空溅射沉积系统(购自马萨诸塞州洛厄尔市的Mill Lane工程公司(Mill Lane Engineering Co.,Lowell,MA)的Model Custom Research),配备有4个低温泵(购自德克萨斯州奥斯丁的牛津仪器集团的奥斯汀科学公司(Austin Scientific,Oxford Instruments,Austin,TX)),采用典型Ar溅射气压为约5毫托(0.66Pa)的涡轮泵,以及2英寸×10英寸(5cm×25.4cm)的矩形溅射靶(购自宾夕法尼亚州

巴特勒的Sophisticated Alloys公司(Sophisticated Alloys, Inc., Butler, PA)。通过使用超高纯度的Ar作为溅射气体来沉积涂层。首先同时使Pt和Ni从单个合金Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>靶(具有30原子%Pt和70原子%Ni, 购自宾夕法尼亚州巴特勒的Sophisticated Alloys公司(Sophisticated Alloys, Inc., Butler, PA))同时沉积。将50层Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>沉积, 每层具有约2.8nm的平面等值厚度, 从而导致约0.10mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>的面Pt负载量。从单个合金靶沉积的Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>催化剂被称为“单个靶”(ST)。Ir(购自俄亥俄州梅菲尔德高地的马特里恩公司(Materion, Mayfield Heights, OH))随后沉积到基底上的四个涂覆Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>的NSTF催化剂的表面上, 每个具有不同的Ir面负载量, 该不同的Ir面负载量被计算以在电催化剂中得到1原子%、2原子%、5原子%和10原子%的Ir含量(分别为实施例1、2、3和4)。实施例1、2、3和4的Ir层平面等值厚度分别为1.5nm、2.9nm、7.1nm和12.7nm。

[0128] 使用X射线荧光(XRF)光谱, 对本体组成分析电催化剂的代表性面积。使用配备有铑(Rh) X射线源、真空气氛和20mm直径测量面积的波长色散X射线荧光光谱仪(以商品名“PRIMUS II”购自日本东京的理学株式会社(Rigaku Corporation, Tokyo, Japan))在MCTS上评估代表性催化剂样本。每个样本被分析三次来获得测量的Pt、Ni和Ir信号强度的平均值和标准偏差, 该测量的Pt、Ni和Ir信号强度与负载量成比例。实施例1-4的电催化剂Pt、Ni和Ir的面负载量通过将其测量的XRF强度与利用包含具有已知面负载量的Pt、Ni和Ir的标准NSTF电催化剂获得的XRF强度进行比较来确定。根据XRF确定的Pt、Ni和Ir面负载量, 计算催化剂的组成和Pt与Ir的重量比。总铂族金属(PGM)含量通过将Pt和Ir面负载量相加来确定。负载量和组成信息提供于下文表1中。

[0129] 表1

[0130]

实施例	PtNi 沉积	Ir 掺入	负载量, mg/cm <sup>2</sup>				组成, 原子%			Pt:Ir 重量比
			Pt	Ni	IR	PGM	Pt	Ni	IR	
比较例 A	ST	无	0.104	0.073	0.000	0.104	30.0	70.0	0.0	无界的
实施例 1	ST	顶层	0.103	0.072	0.003	0.106	29.7	69.3	1.0	31.1
实施例 2	ST	顶层	0.103	0.072	0.007	0.109	29.4	68.7	1.9	15.7
实施例 3	ST	顶层	0.104	0.073	0.016	0.120	28.7	66.9	4.4	6.6
实施例 4	ST	顶层	0.102	0.072	0.029	0.131	27.6	64.5	7.9	3.6
实施例 5	ST	双层	0.102	0.072	0.003	0.105	29.7	69.3	1.0	31.7
实施例 6	ST	双层	0.101	0.071	0.007	0.108	29.4	68.6	2.1	14.5
实施例 7	ST	双层	0.107	0.075	0.011	0.118	29.1	67.9	3.0	9.8
实施例 8	ST	双层	0.100	0.070	0.042	0.142	26.6	62.0	11.4	2.4

[0131] 然后使用层压机(以商品名“HL-101”购自俄亥俄州西切斯特小镇的化学器械公司(ChemInstruments, Inc., West Chester Township, OH)), 将MCTS上的Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Ir<sub>z</sub>催化剂和涂覆NSTF PtCoMn的阳极催化剂晶须(0.05mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>, Pt<sub>69</sub>Co<sub>28</sub>Mn<sub>3</sub>)转移到24微米厚质子交换膜(以商品名“3M PFSA 825EW”(纯)得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN))的任一侧, 以形成催化剂涂覆的膜(CCM)。三层堆叠在270°F(132°C)、150psi(1.03MPa)辊隙下用热压料辊手动馈送到层压机中, 并且以0.5fpm(0.25cm/s)的当量旋转。在层合之后立即将MCTS层剥离, 留下催化剂涂覆的晶须嵌入PEM的任一侧中。CCM在具有四方螺线型流场的50cm<sup>2</sup>有效面积测试电池(以商品名“50 CM<sup>2</sup> CELL HARDWARE”得自新墨西哥州阿尔

伯克基的燃料电池技术公司(Fuel Cell Technologies, Inc., Albuquerque, NM)中的阳极和阴极上安装有相同的气体扩散层(以商品名“3M 2979气体扩散层”得自3M公司),其中垫片被选择来向气体扩散层给予10%压缩。将本发明的催化剂评估为燃料电池阴极。

[0132] 在组装之后,测试电池连接至测试站(以商品名“SINGLE FUEL CELL TEST STATION”购自燃料电池技术公司(Fuel Cell Technologies, Inc.))。然后在调节规程下操作MEA约40个小时以实现明显的稳态性能。该规程由重复循环的可操作阶段和关闭阶段组成,每个的持续时间分别为约40分钟和45分钟。在操作阶段中,MEA在75°C电池温度、70°C露点、101/101kPaA H<sub>2</sub>/空气,以及H<sub>2</sub>和空气的分别为800sccm和1800sccm的恒定流速下操作。在40分钟的操作阶段期间,电池电压在介于0.85V和0.25V之间的5分钟长偏振循环和0.40V处的5分钟长电位保持之间交替。在45分钟关闭阶段期间,电池电位被设定成开路电压,H<sub>2</sub>和空气停止流动至电池,并且电池温度被冷却至室温,同时将液态水分别以0.26g/min.和0.40g/min.注入阳极电池入口和阴极电池入口中。不受理论的约束,据信包括多个电位循环的燃料电池调节规程可诱导电催化剂内纳米孔的形成。

[0133] 在调节MEA之后,电催化剂以相关的寿命初期(BOL)特性表征,这些相关的寿命初期(BOL)特性包括在相关的H<sub>2</sub>/空气测试条件下的催化剂活性、表面积和操作性能,如以下所描述。

[0134] 相对于100%H<sub>2</sub>参考/对电极,阴极氧还原反应(ORR)绝对活性在饱和的150kPaA H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>,80°C电池温度下在900mV下测量1200秒。ORR绝对活性(A/cm<sup>2</sup>或mA/cm<sup>2</sup>)通过将1050秒的保持时间和电子短路之后测量的电流密度和根据用馈送至工作电极的N<sub>2</sub>而不是O<sub>2</sub>测量的2mV/s循环伏安图估算的氢跨接电流密度相加来获得。电催化剂质量活性,即,每单位贵金属含量的催化剂活性的测量通过经校正的ORR绝对活性(A/cm<sup>2</sup><sub>平面</sub>)除以阴极Pt或PGM面负载量(mg/cm<sup>2</sup>)来计算以获得质量活性(A/mgPt或A/mgPGM)。电催化剂质量活性提供于下文表2和图3A和图3B中。

[0135] 表2

[0136]

实施例	Ir 掺入	Ir 含量	比面积		质量活性		H <sub>2</sub> /空气性能 伏
		原子%	m <sup>2</sup> /gPt	m <sup>2</sup> /gPGM	A/mgPt	A/mgPGM	
比较例 A	无	0	16.1	16.1	0.35	0.35	0.892
实施例 1	顶层	1.0	16.1	15.6	0.34	0.33	0.895
实施例 2	顶层	2.0	17.4	16.2	0.35	0.32	0.896
实施例 3	顶层	3.0	18.8	17.1	0.31	0.28	0.897
实施例 4	顶层	11.4	19.0	13.3	0.15	0.11	0.879

[0137]

实施例 5	双层	1.0	15.5	15.1	0.28	0.27	0.898
实施例 6	双层	1.9	17.0	16.0	0.37	0.35	0.896
实施例 7	双层	4.4	19.2	16.6	0.34	0.30	0.896
实施例 8	双层	7.9	20.7	16.2	0.30	0.24	0.896

[0138] 阴极催化剂表面增强因子(SEF, m<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/m<sup>2</sup><sub>平面</sub>或类似地cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup><sub>平面</sub>) 在饱和的101千帕绝对压力(kPaA) H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>和70°C电池温度下经由循环伏安法(100mV/s、0.65V-0.85V、100次扫

描的平均值) 测量。SEF通过对氧化波和还原波的集成氢欠电位沉积 (HUPD) 电荷 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{平面}}$ ) 求平均值并且除以  $220\mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$  来估算。电催化剂的比表面积 ( $\text{m}^2_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{Pt}}$  或  $\text{m}^2_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{PGM}}$ ), 即, 催化剂分散体的测量通过 SEF ( $\text{m}^2_{\text{Pt}}/\text{m}^2_{\text{平面}}$ ) 除以面 Pt 或总铂族金属 (PGM) 负载量 ( $\text{g}_{\text{Pt}}/\text{m}^2_{\text{平面}}$  或  $\text{g}_{\text{PGM}}/\text{m}^2_{\text{平面}}$ ) 来计算。电催化剂比面积提供于上文表 2 中和图 3C 和图 3D 中。

[0139] 电催化剂的操作性能经由在  $80^\circ\text{C}$  电池温度、 $68^\circ\text{C}$  露点、 $150/150\text{kPaA}$   $\text{H}_2/\text{空气}$  以及  $2.0\text{H}_2$  和  $2.5$  空气的恒定化学计量下测量的  $\text{H}_2/\text{空气}$  偏振曲线来评估。电流密度初始地被设定成  $20\text{mA}/\text{cm}^2$ , 然后逐步增大, 同时将电池电压维持高于  $0.40\text{V}$ , 之后电流密度逐步降低返回至  $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 。电池在每个电流密度下保持 2 分钟。在特定电流密度  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  下的电池电压被报道为“ $\text{H}_2/\text{空气}$ 性能”并且报道于上文表 2 中和在图 3E 中。

[0140] 另外在加速应力测试 (AST) 下评估实施例 1、2 和 3 催化剂, 该加速应力测试 (AST) 评估电催化剂金属的稳定性。在这种测试中, 电池在  $80^\circ\text{C}$  电池温度、 $200/200\text{sccm}$   $\text{H}_2/\text{N}_2$ 、 $101\text{kPaA}$ 、 $100\%$  入口相对湿度 (RH) 下操作, 并且相对于  $50\text{mV}/\text{s}$  的扫描速率下的氢对/参考电极, 阴极电极电位在  $0.6\text{V}-1.0\text{V}$  之间循环。不受理论的约束, 据信包括多个电位循环的 AST 规程可诱导电催化剂内纳米孔的形成。在 1 万或 1.5 万次 AST 循环之后, 使用初始调节规程重新调节 MEA 约 16 小时, 之后阴极表面积、ORR 活性和  $\text{H}_2/\text{空气}$  偏振曲线再次被测量来确定性能损失的速率和程度。AST、重新调节和表征的这个过程重复进行, 使得电池暴露在总数为 30,000 的 AST 循环下。比面积、质量活性和  $\text{H}_2/\text{空气}$  性能的变化在 30,000 次 AST 循环之后列于下文表 3 中并且在图 4A、图 4B 和图 4C 中示出。

[0141] 表 3

[0142]

实施例	评估的样本#	Ir 掺入	Ir 含量	比面积变化	Pt 质量活性	$\text{H}_2/\text{空气}$ 性能变化
-----	--------	-------	-------	-------	---------	-----------------------------

[0143]

			原子%	$\% \text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$	变化 $\% \text{A}/\text{mg}_{\text{Pt}}$	伏
比较例 A	1	无	0.0	-39.5	-61.6	-0.037
实施例 1	2	顶层	1.0	-28.1	-40.3	-0.025
实施例 2	2	顶层	1.9	-25.4	-35.1	-0.018
实施例 3	1	顶层	4.4	-24.7	-40.3	-0.022
实施例 7	1	双层	3.0	-24.0	-37.5	-0.023

[0144] 实施例 5-实施例 8

[0145] 如实施例 1-4 所描述来制备和评估实施例 5-8, 不同的是在  $\text{Pt}_3\text{Ni}_7$  沉积期间将 Ir 金属掺入合金中, 并且用 AST 规程, 仅评估实施例 7 的耐久性。

[0146] 在 Ir 含量改变的情况下生成四种电催化剂。对于每种电催化剂, 第一“ST” $\text{Pt}_3\text{Ni}_7$  层沉积有约  $1\text{nm}$  平面等值厚度, Ir 层沉积在该第一“ST” $\text{Pt}_3\text{Ni}_7$  层上。实施例 5、6、7 和 8 的 Ir 平面等值厚度分别为约  $0.01\text{nm}$ 、 $0.02\text{nm}$ 、 $0.04\text{nm}$  和  $0.14\text{nm}$ 。这个沉积过程重复 135 次, 直到实现约  $0.10\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  的面 Pt 负载量。

[0147] 负载量和组成信息提供于上文表 1 中。在初始调节之后的催化剂质量活性、比面积和  $\text{H}_2/\text{空气}$  性能报道于上文表 2 中并且在图 3A、图 3B、图 3C、图 3D 和图 3E 中示出。在 30,000 次 AST 循环测试之后的实施例 7 的比面积、质量活性和  $\text{H}_2/\text{空气}$  性能的变化列于上文表 3 中并且

在图4A、图4B和图4C中示出。

[0148] 比较例A

[0149] 如实施例1所描述制备和评估比较例A,不同的是没有Ir掺入催化剂中。

[0150] 负载量和组成信息提供于上文表1中。在初始调节之后的催化剂比面积、质量活性和H<sub>2</sub>/空气性能报道于上文表2中并且在图3A、图3B、图3C、图3D和图3E中示出。在30,000次AST循环测试之后的比面积、质量活性和H<sub>2</sub>/空气性能的变化列于上文表3中并且在图4A和图4C中示出。

[0151] 比较例B

[0152] 如比较例A大体所描述来制备比较例B,不同的是在电催化剂沉积期间,Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>负载量和层平面等值厚度不同。将3层Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>沉积,每层具有约57nm的平面等值厚度,从而导致约0.13mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>的Pt面负载量。负载量和组成信息提供于下文表4中。

[0153] 表4

[0154]

实施例	PtNi 沉积	进程	负载量, mg/cm <sup>2</sup>				组成, 原子%			Pt:Ir 重量比
			Pt	Ni	Ir	PGM	Pt	Ni	Ir	
比较例 B	ST	无	0.131	0.097	0.000	0.131	28.9	71.1	0.0	无界的
比较例 C	ST	已脱合金的	0.134	0.044	0	0.134	47.8	52.2	0.0	无界的
实施例 9	ST	已脱合金的, Ir 顶层	0.133	0.041	0.010	0.143	47.6	48.7	3.7	13.3

[0155] 如比较例A所描述分析比较例B,但也执行另外的组成和结构分析。

[0156] 使用x射线衍射(XRD),针对本体结晶结构分析催化剂的两种代表性区段。经由反射几何分析MCTS上的电催化剂,并且使用垂直衍射仪(荷兰阿尔默洛的帕纳科公司(PANalytical,Almelo,The Netherlands)、铜K<sub>α</sub>辐射以及散射辐射的像素检测器注册,以全谱扫描形式收集数据。衍射仪配有可变的入射光束狭缝和固定的衍射光束狭缝。使用0.05度步长和5500秒停留时间设定值从30至55度(2θ)进行全谱扫描。X射线发生器的设定值采用40kV和40mA。比较例B的代表性XRD光谱在图9中示出。下文表5提供(111)从取自两个代表性催化剂区段的XRD光谱检测到的相的晶粒尺寸和晶格常数。

[0157] 表5

[0158]

实施例	FCC 相的 编号	FCC 相 1 (111) 表观微晶尺寸, Å	FCC 相 1 (111) 晶格参数, Å	FCC 相 2 (111) 表观微晶尺寸, Å	FCC 相 2 (111) 晶格参数, Å
比较例 B	1	106	3.694	-	-
比较例 B	1	108	3.692	-	-
比较例 C	2	149	3.689	43	3.766
比较例 C	2	145	3.692	44	3.787
比较例 C	2	146	3.697	45	3.78
比较例 C	2	152	3.691	44	3.769
实施例 9	2	144	3.687	44	3.819
实施例 9	2	146	3.689	45	3.814
实施例 9	2	145	3.688	44	3.815
实施例 9	2	148	3.688	41	3.815

[0159] 使用透射电子显微镜 (TEM) (以商品名“OSIRIS”购自俄勒冈州希尔斯伯勒的FEI公司 (FEI, Hillsboro, OR)) 和能量色散光谱仪 (EDS) (以商品名“QUAD X-RAY DETECTOR”购自麻萨诸塞州比尔里卡的布鲁克公司 (Bruker, Billerica, MA)) 以及相关软件 (以商品名“ESPRIT 1.9”购自布鲁克公司 (Bruker)) 针对纳米级结构和组成评估催化剂的代表性区段。对于TEM和EDS分析, 利用新断裂的竹管夹板将晶须从MCTS刮下来以使一些晶须脱离并且将它们转移至涂覆有薄碳膜的TEM栅格上。样本在200kV加速电压下在TEM中成像。观察到至少两个不同的样本栅格区。对原始元素图进行量化, 以考虑光束传播、吸收和荧光, 以便产生基于定量重量百分比的元素图。比较例B的暗场TEM图像在图5A中示出。在图5B中示出取自如图5A所示的相同区的C、Pt、Ni和Ir的一组EDS元素图, 其示出元素的空间分布。穿过由EDS检测到的催化晶须的整个厚度截取的比较例B的线性组成分布在图8A中被绘制为元素重量百分比。在图8B中示出穿过催化晶须的整个厚度的线性组成分布, 其根据图8A中所示的Pt、Ni和Ir重量百分比数据计算为Pt、Ni和Ir摩尔分数。

[0160] 在进行另外的组成和结构分析之后, 将催化剂组装到燃料电池中并且对如实施例1所描述的BOL性能和AST耐久性进行评估。在燃料电池测试中评估的催化剂性能和耐久性量度提供于下文表6中。在图10A中示出在AST (“BOT”) 之前和在AST (“AST”) 之后截取的H<sub>2</sub>/空气偏振曲线。

[0161] 表6

[0162]

实施例	进程	Ir 含量	比面积		ORR 质量活性		H <sub>2</sub> /空气性能@ 0.02A/cm <sup>2</sup>	
		原子%	m <sup>2</sup> /g <sub>PGM</sub>	%变化	A/mg <sub>PGM</sub>	%变化	伏	变化
比较例 B	无	0	14.3	-39.6	0.297	-54.2	0.903	-0.037
比较例 C	已脱合金的	0	13.3	-39.7	0.287	-63.6	0.902	-0.042
实施例 9	已脱合金的, Ir 顶层	3.7	12.9	-32.4	0.215	-42.4	0.896	-0.022

### [0163] 比较例C

[0164] 如比较例B所描述来大体制备和分析比较例C,不同的是Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>催化剂在沉积之后被脱合金。将MCTS上的电催化剂放置成与镀金的网状电极接触并且安装到定制的实验室电化学脱合金电池中。电池的对电极由铂化钛组成。电池的参考电极是Hg/HgSO<sub>4</sub>电极。水性硫酸溶液(1M,RT,aq.)是电解质。相对于具有50mV/sec扫描速率的标准氢电极,催化剂的电位在0和1.2V-1.4V之间循环若干次。通过XRF进行的组成分析在脱合金之后进行。

[0165] 负载量和组成信息提供于上文表4中。在燃料电池测试中评估的催化剂性能和耐久性量度提供于上文表6中。通过XRD分析四个代表性区段。比较例C的代表性XRD光谱在图9中示出。表5提供(111)在由XRD分析的四个代表性催化剂区段中检测到的相的晶粒尺寸和晶格常数。比较例C的暗场TEM图像在图6A中示出;箭头指示纳米级孔是明显的区域。在图6B中示出取自与图6A相同的区的C、Pt、Ni和Ir的一组EDS元素图,其示出元素的空间分布。在图8C中示出穿过由EDS检测到的催化晶须的整个厚度的线性组成分布,其被绘制为元素重量百分比。在图8D中示出穿过催化晶须的整个厚度的线性组成分布,其根据图8C中所示的Pt、Ni和Ir重量百分比数据计算为Pt、Ni和Ir摩尔分数。在图10B中示出在AST(“BOT”)之前和在AST(“AST”)之后截取的H<sub>2</sub>/空气偏振曲线。

### [0166] 实施例9

[0167] 如比较例C所描述来大体制备和分析实施例9,不同的是在脱合金之后,Ir沉积在表面上。将已脱合金的电催化剂重新装载到溅射沉积系统中,并且将单层Ir以0.01mg<sub>Ir</sub>/cm<sup>2</sup>的面负载量沉积到表面上。

[0168] 负载量和组成信息提供于上文表4中。在燃料电池测试中评估的催化剂性能和耐久性量度提供于上文表6中。通过XRD分析四个代表性区段。实施例9的代表性XRD光谱在图9中示出。上文表5提供(111)在由XRD分析的四个代表性催化剂区段中检测到的相的晶粒尺寸和晶格常数。实施例9的暗场TEM图像在图7A中示出;箭头指示纳米级孔是明显的区域。在图7B中示出取自与图7A相同的区的C、Pt、Ni和Ir的一组EDS元素图,其示出元素的空间分布。在图8E中示出穿过由EDS检测到的催化晶须的整个厚度的线性组成分布,其被绘制为元素重量百分比。在图8F中示出穿过催化晶须的整个厚度的线性组成分布,其根据图8E中所示的Pt、Ni和Ir重量百分比数据计算为Pt、Ni和Ir摩尔分数。在图10C中示出在AST(“BOT”)之前和在AST(“AST”)之后截取的H<sub>2</sub>/空气偏振曲线。

### [0169] 比较例D

[0170] 如比较例A所描述来大体制备比较例D,不同的是使用独立的单个元素Pt和Ni靶,而不是使用单个合金靶,并且随后对催化剂进行退火。首先将具有约2.3nm的平面等值厚度的单个Pt层从纯Pt靶(购自俄亥俄州梅菲尔德高地的马特里恩公司(Materion,Mayfield Heights,OH))沉积到MCTS上的晶须上。接着,将具有约3.9nm的平面等值厚度的单个Ni层从纯Ni靶(购自马特里恩公司(Materion))沉积。Pt和Ni沉积工艺重复若干次,从而产生约0.12mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>的面负载量。计算靶的单独Pt和Ni层厚度以得到组合层的30原子%Pt和70原子%Ni的总组成。从单独的单个元素Pt靶和Ni靶沉积的Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>催化剂被称为“多靶”(MT)。

[0171] 在沉积之后,对电催化剂进行热退火。将MCTS上的电催化剂放置到石英管炉(以商品名“LINDBERG BLUE M”购自麻萨诸塞州沃尔瑟姆的热电公司(Thermo Electron Corporation,Waltham,MA))中并且在H<sub>2</sub>流动下加热至430°C。在约20分钟温度上升之后,使

催化剂在温度下退火约3小时,并且然后在约3小时时间段内允许冷却至室温。在冷却至室温之后,用氮气吹扫管炉约15分钟以去除任何剩余的H<sub>2</sub>,之后将基底上的催化剂从炉去除。然后将已退火的催化剂加工到CCM中并且如实施例1所描述。

[0172] 如实施例1所描述来分析比较例D。负载量和组成信息提供于下文表7中。催化剂性能和耐久性量度提供于下文表8中。在图11A中示出在AST(“BOT”)之前和在AST之后(“在AST之后”)截取的H<sub>2</sub>/空气偏振曲线。

[0173] 表7

[0174]

实施例	PtNi 沉积	Ir 掺入	负载量, mg/cm <sup>2</sup>				组成, 原子%			Pt:Ir 重量比
			Pt	Ni	Ir	PGM	Pt	Ni	Ir	
比较例 D	MT	无	0.122	0.086	0.000	0.122	30.0	70.0	0.0	无界的
实施例 10	MT	双层	0.0850	0.059	0.021	0.1059	28.1	64.9	7.0	4.0
实施例 11	MT	双层	0.0850	NA	0.021	0.1059	NA	NA	NA	4.0

[0175] 表8

[0176]

实施例	Ir 掺入	Ir 含量 (mg/cm <sup>2</sup> )	比面积		ORR 质量活性		H <sub>2</sub> /空气性能	
			m <sup>2</sup> /g <sub>PGM</sub>	%变化	A/mg <sub>PGM</sub>	%变化	伏	变化
比较例 D	无	0	17.5	-46.5	0.327	-62.3	0.905	-0.050
实施例 10	双层	0.021	12.9	+71.4	0.110	+49.6	0.838	+0.042
实施例 11	双层	0.021	17.7	-1.4	0.183	-6.4	0.884	-0.004

[0177] 实施例10

[0178] 如比较例D所描述来大体制备实施例10,不同的是也掺入了Ir金属并且Pt和Ni负载量减少。首先将具有约1.6nm的平面等值厚度的单个Pt层从纯Pt靶(购自俄亥俄州梅菲尔德高地的马特里恩公司(Materion, Mayfield Heights, OH))沉积。接着,将具有约2.6nm的平面等值厚度的单个Ni层从纯Ni靶(购自马特里恩公司(Materion))沉积。接着,将具有约0.4nm的平面等值厚度的单个Ir层从纯Ir靶(购自马特里恩公司(Materion))沉积。Pt、Ni和Ir沉积工艺重复若干次,从而产生约0.085mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>的面负载量。然后如比较例D所描述,对催化剂进行退火并且将其加工到CCM中。

[0179] 类似于比较例D分析实施例10。负载量和组成信息在上文表7中。催化剂性能和耐久性量度提供于上文表8中。在图11B中示出在AST(“BOT”)之前和在AST之后(“在AST之后”)截取的H<sub>2</sub>/空气偏振曲线。

[0180] 实施例11

[0181] 如实施例10所描述来大体制备实施例11,不同的是使用比较例C描述的方法在退火之后对催化剂进行脱合金。

[0182] 如实施例10所描述来分析实施例11,不同的是在脱合金之后,并未完成XRF组成分析。上文表7列出根据实施例10估算的实施例11的Pt和Ni负载量和Pt:Ir重量比。不受理论的约束,脱合金主要地将Ni从PtNiIr催化剂去除,因此Pt和Ni负载量以及Pt:Ir重量比与输入材料(实施例10)保持不变。催化剂性能和耐久性量度提供于上文表8中。在图11C中示出

在AST(“BOT”)之前和在AST之后(“在AST之后”)截取的H<sub>2</sub>/空气偏振曲线。

[0183] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本公开的可预知的变型和更改对本领域的技术人员来说将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了说明目的所示出的实施方案。

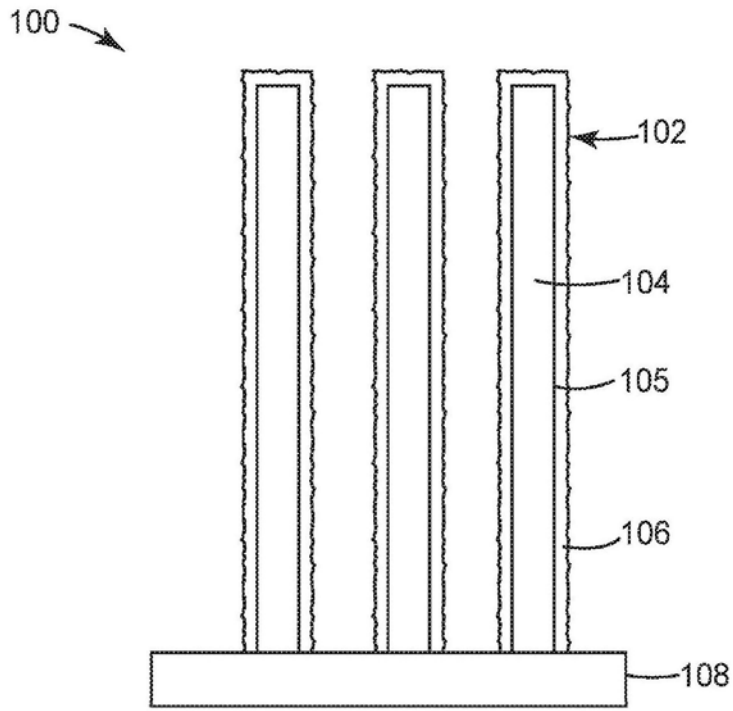


图1

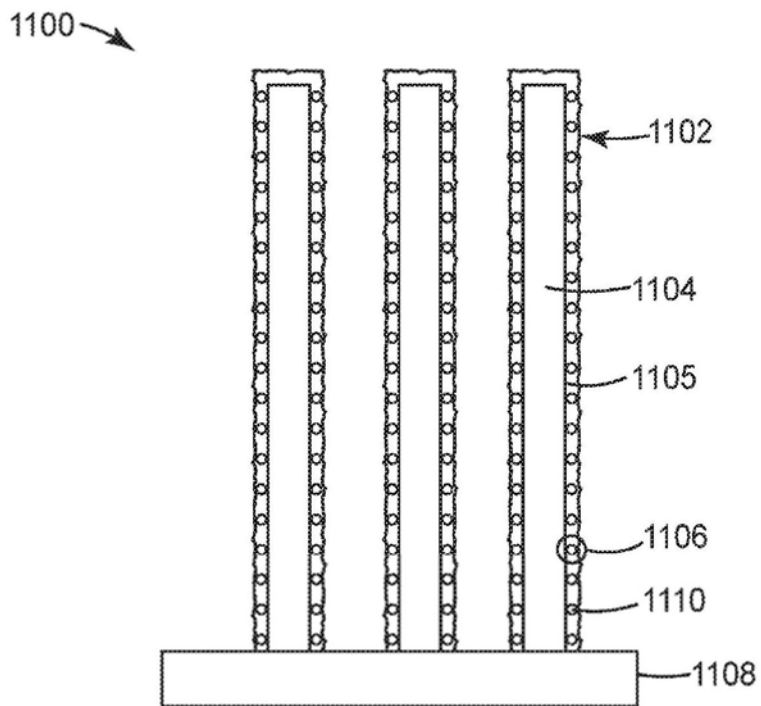


图1A

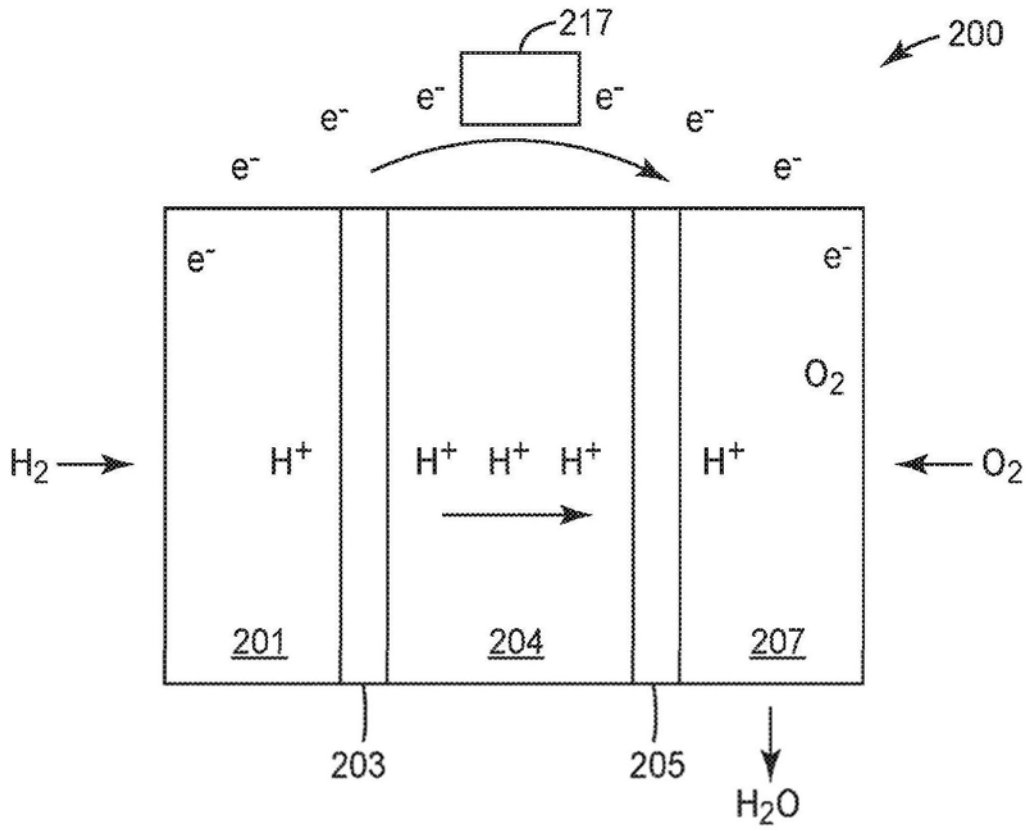


图2

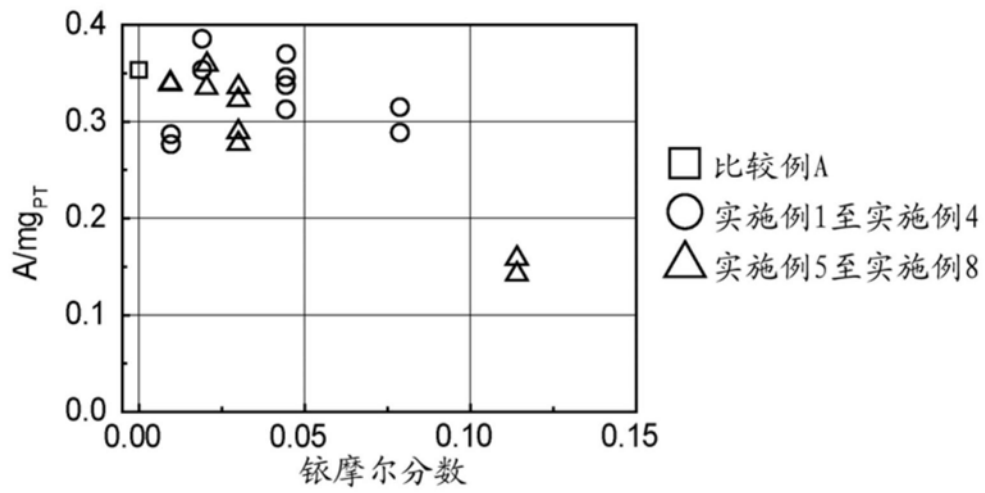


图3A

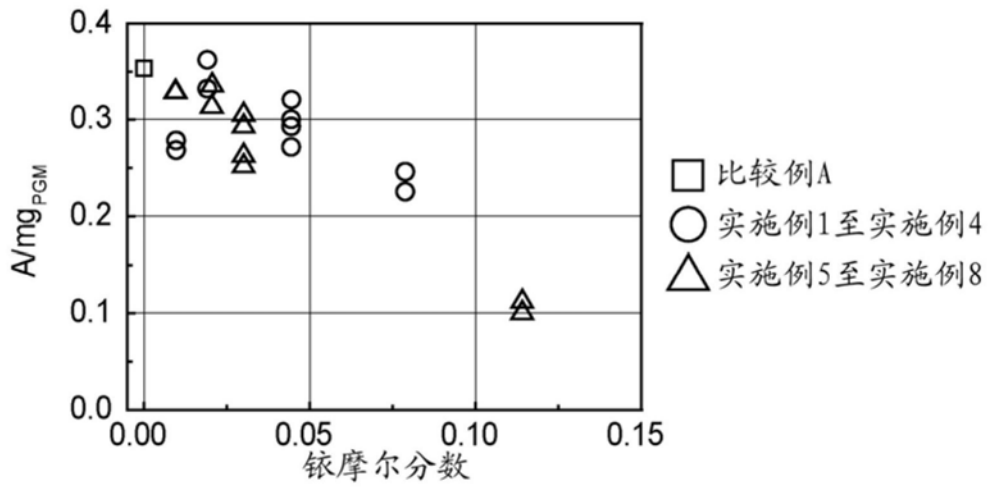


图3B

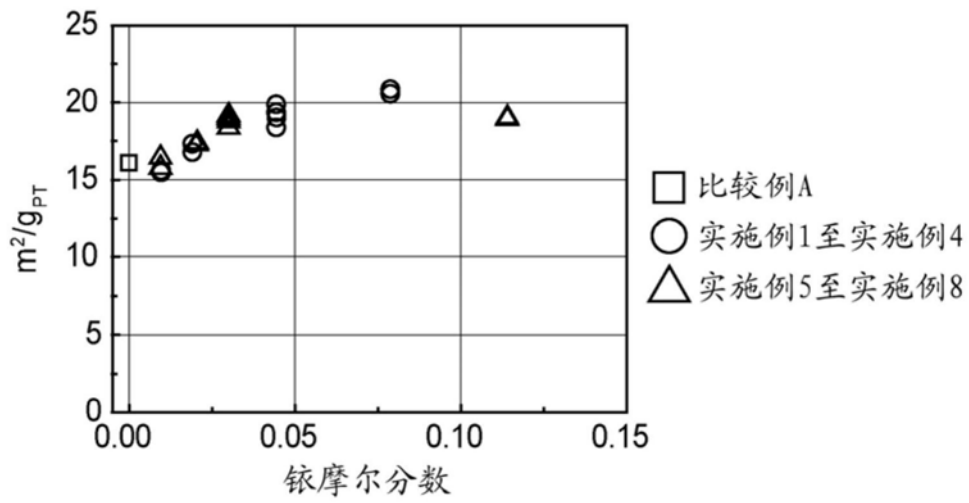


图3C

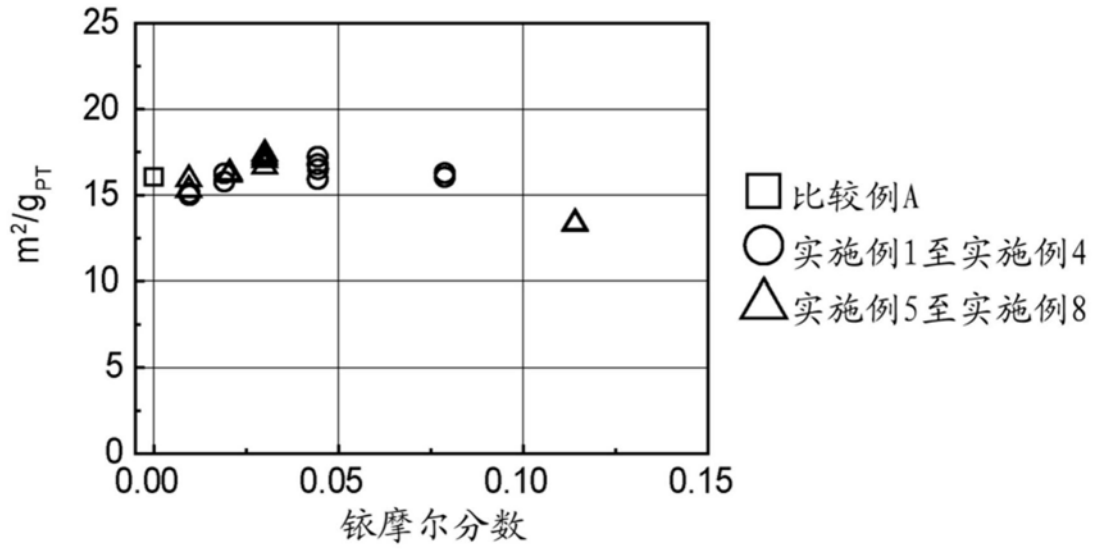


图3D

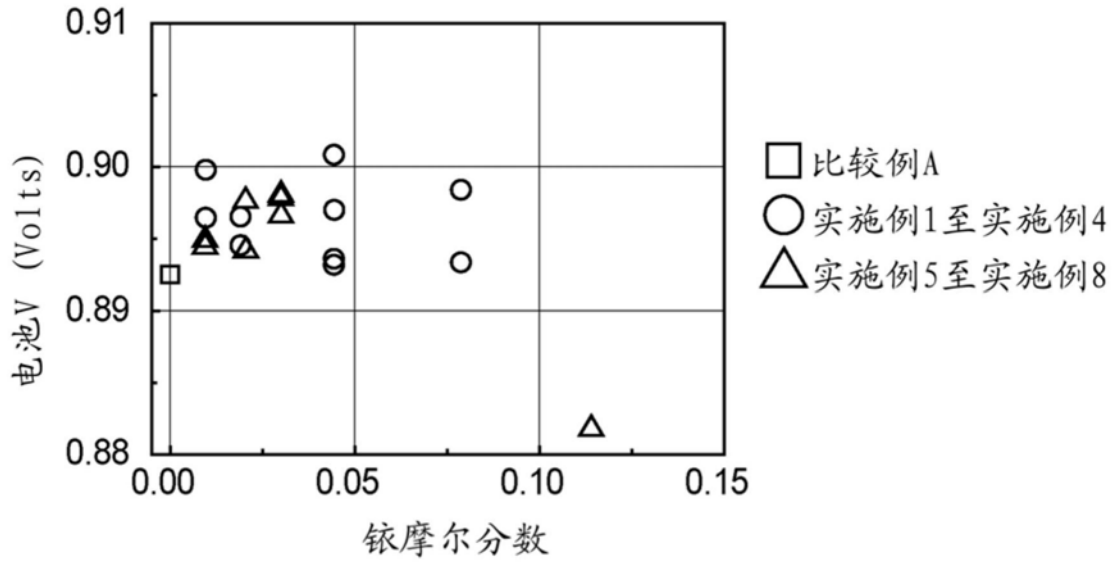


图3E

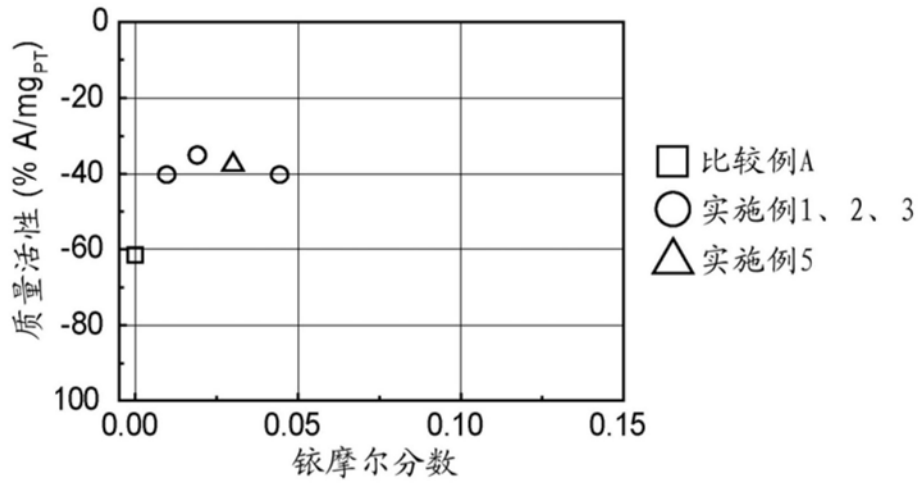


图4A

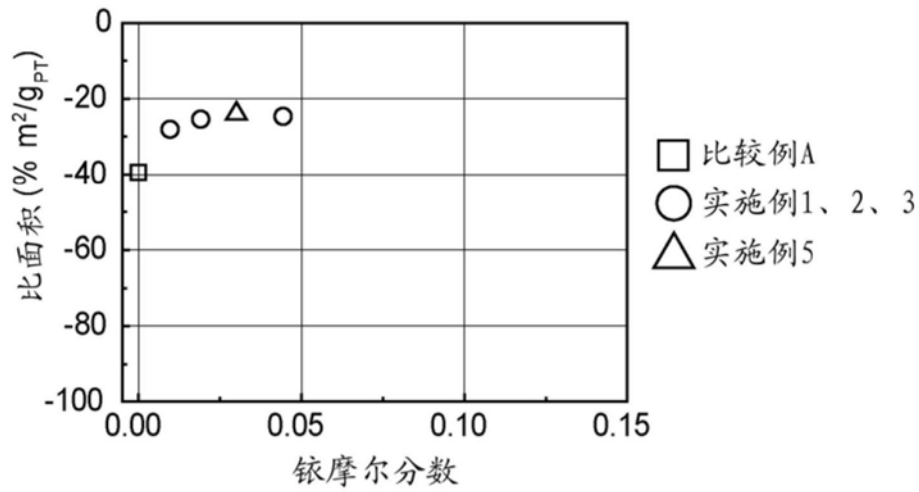


图4B

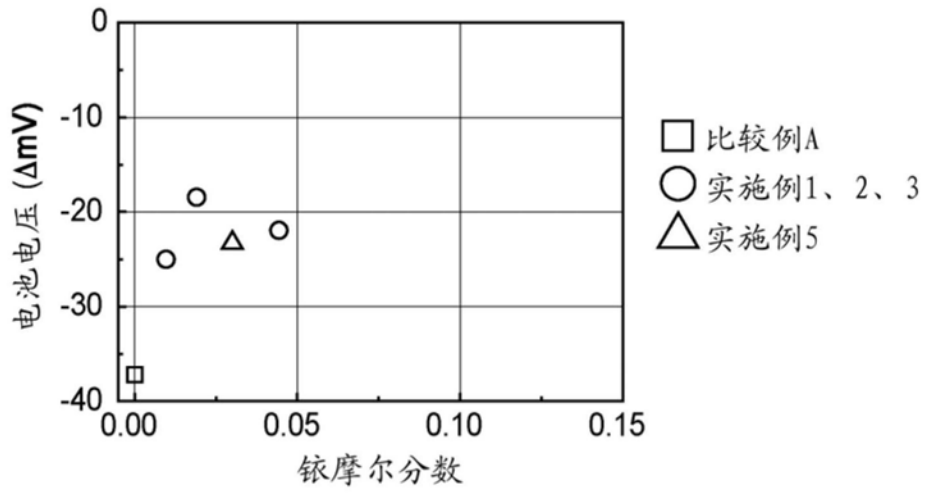


图4C



图5A

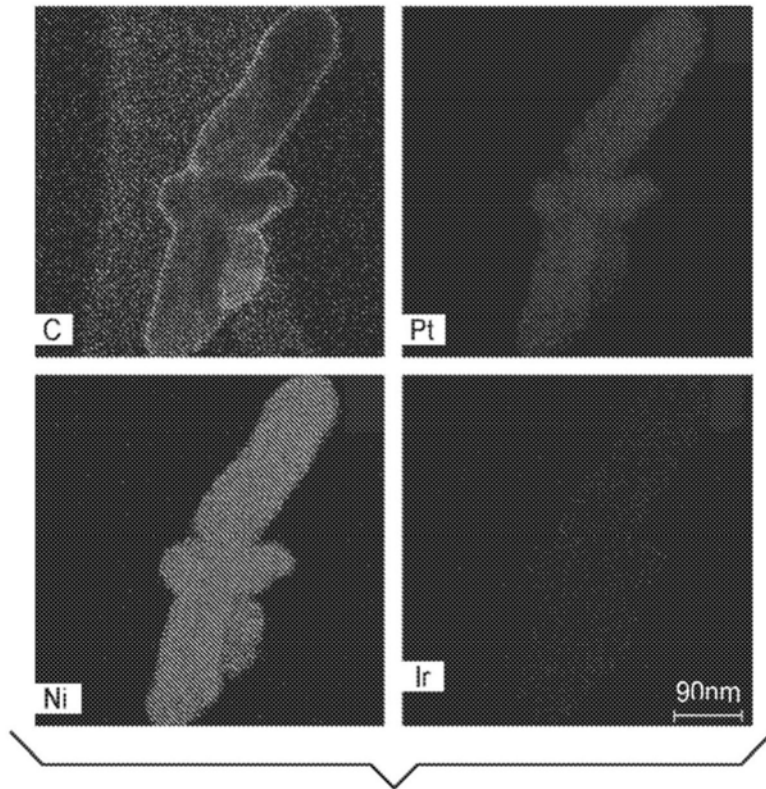


图5B

图5B

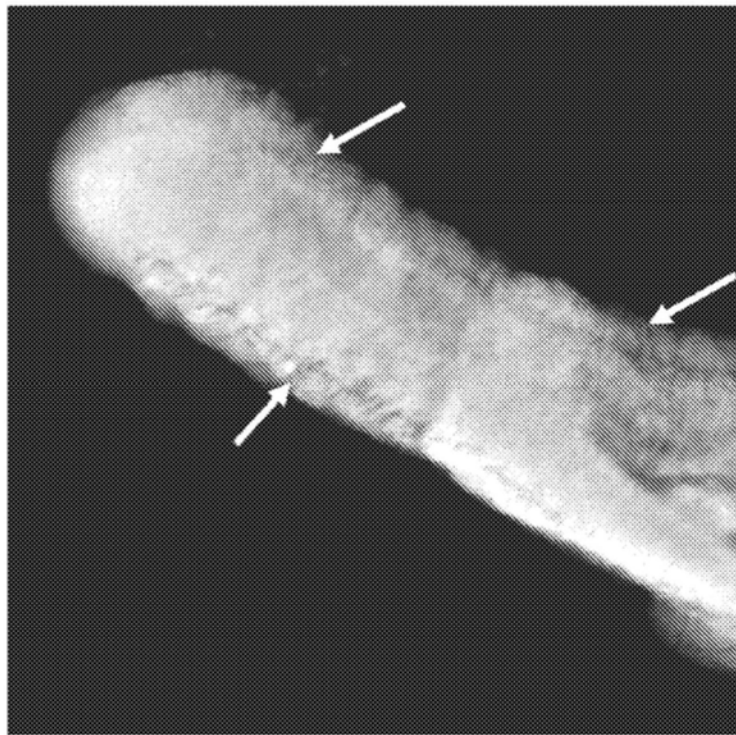


图6A

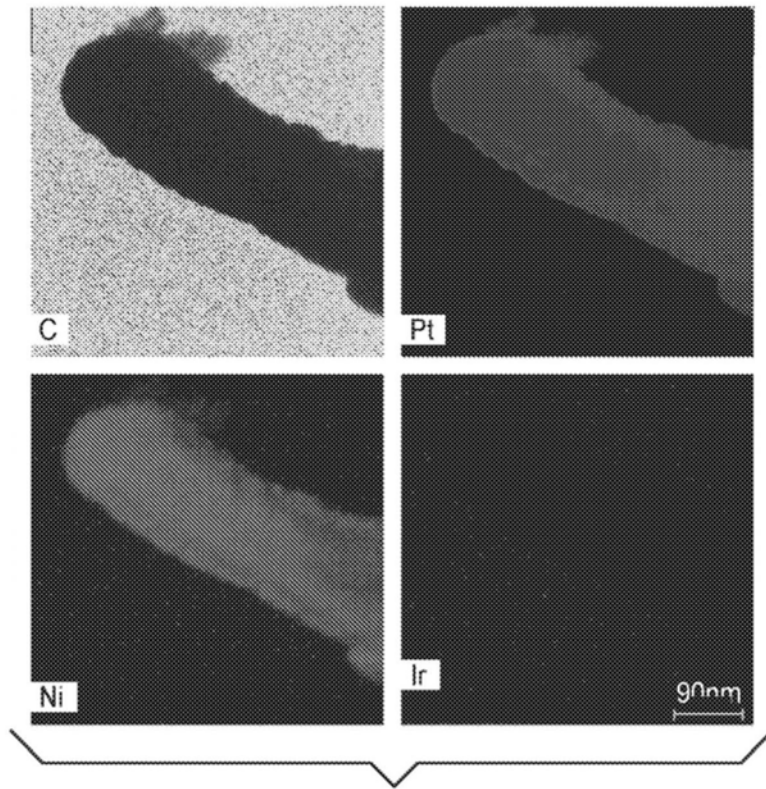


图6B

图6B

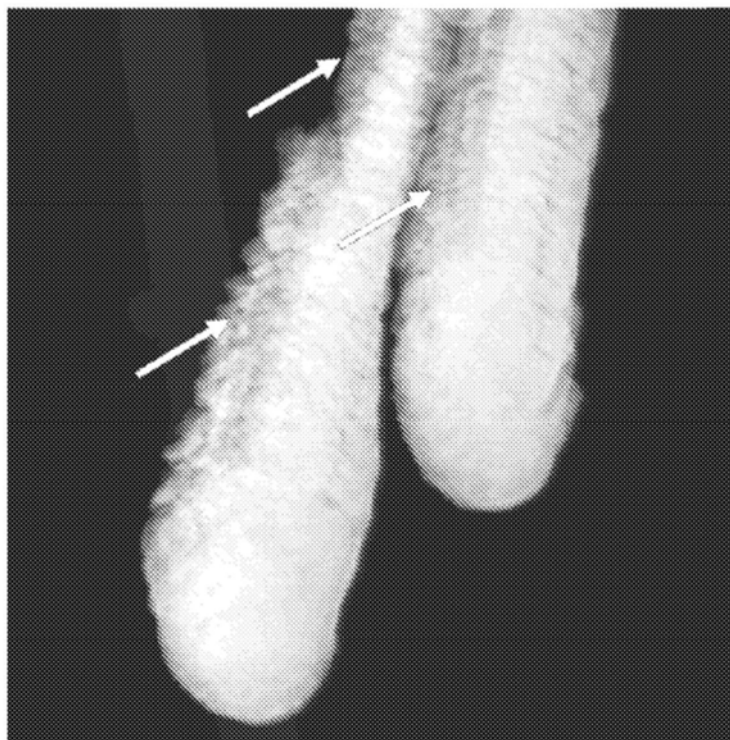


图7A

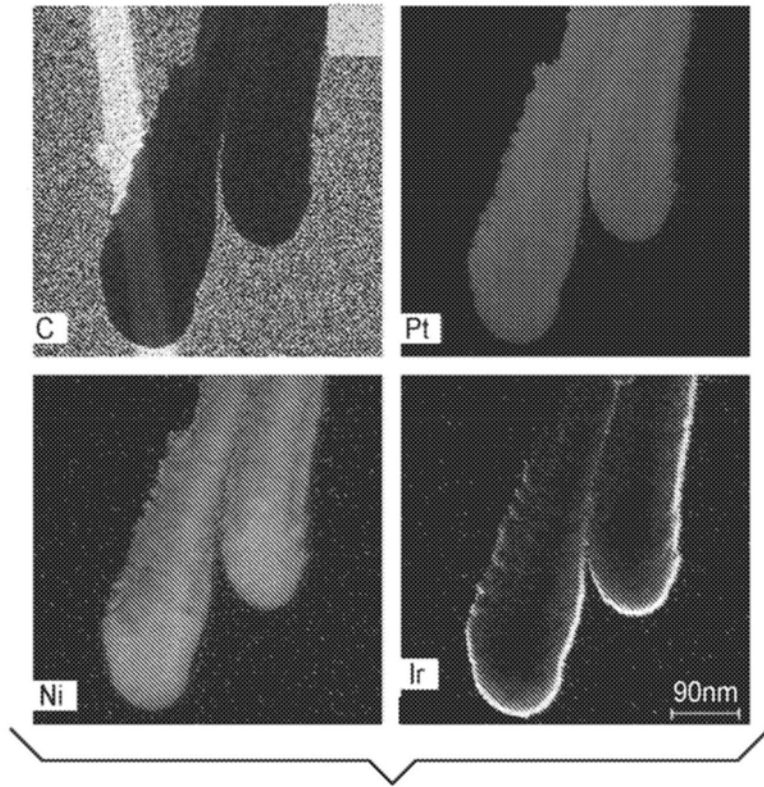


图7B

图7B

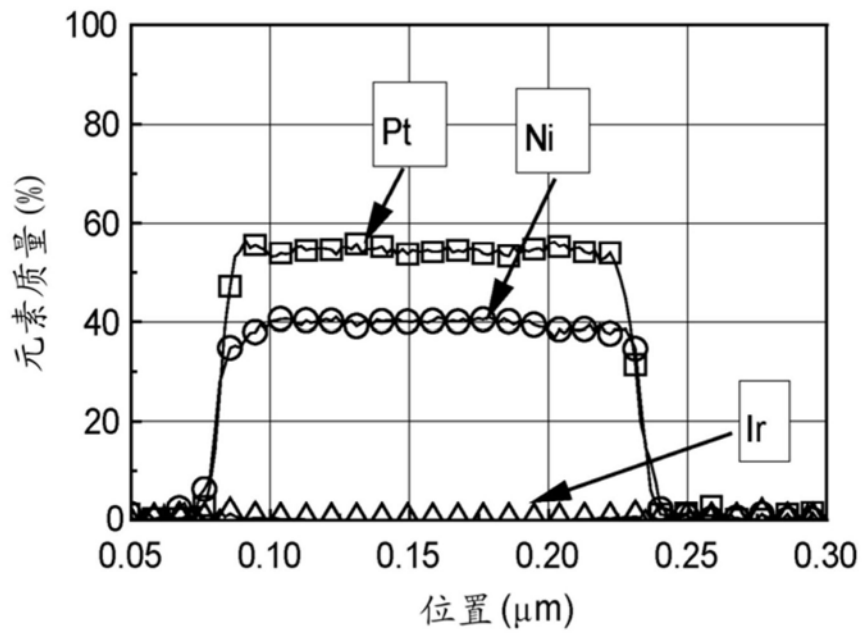


图8A

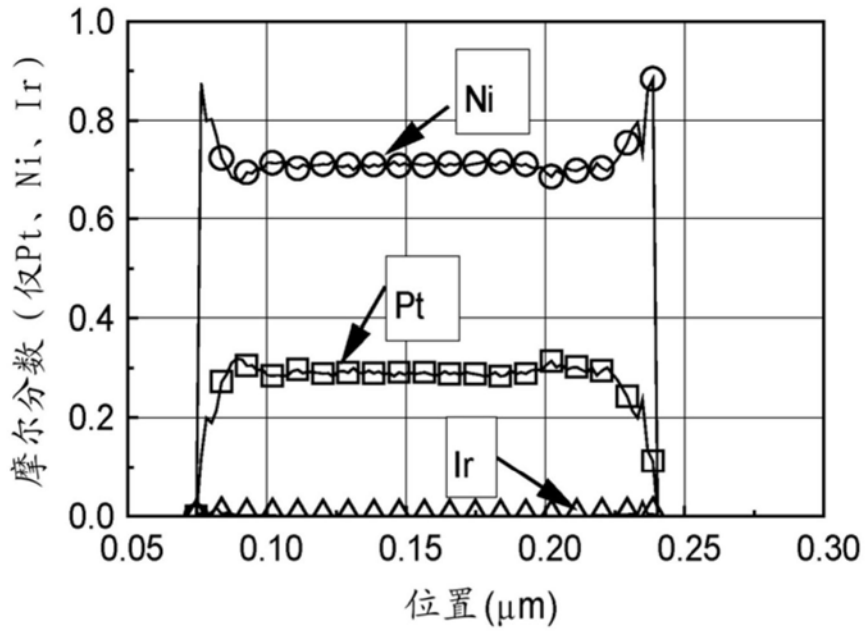


图8B

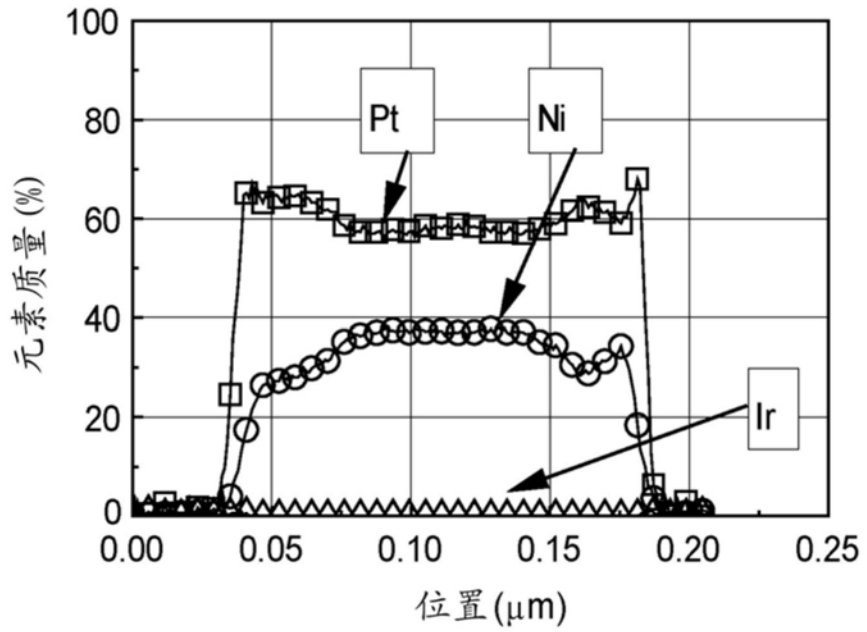


图8C

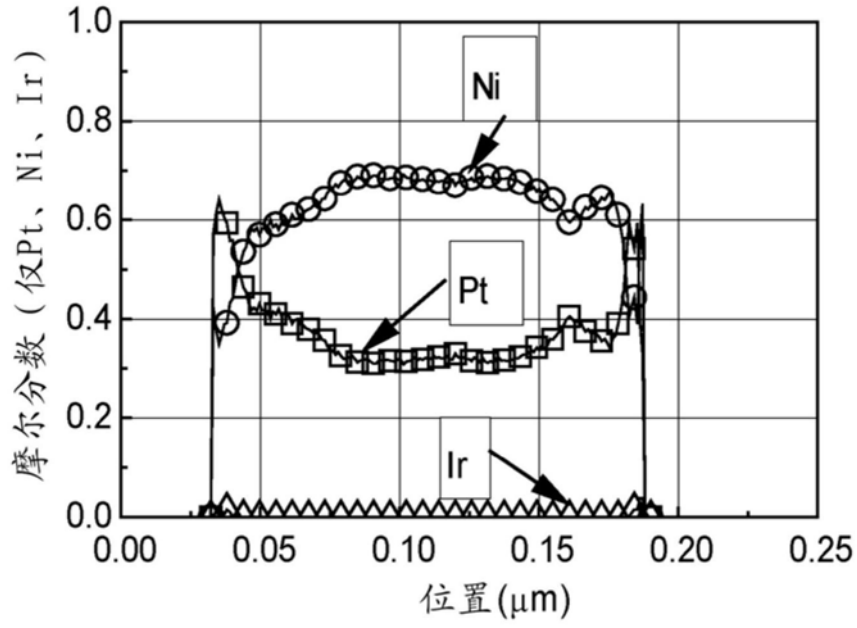


图8D

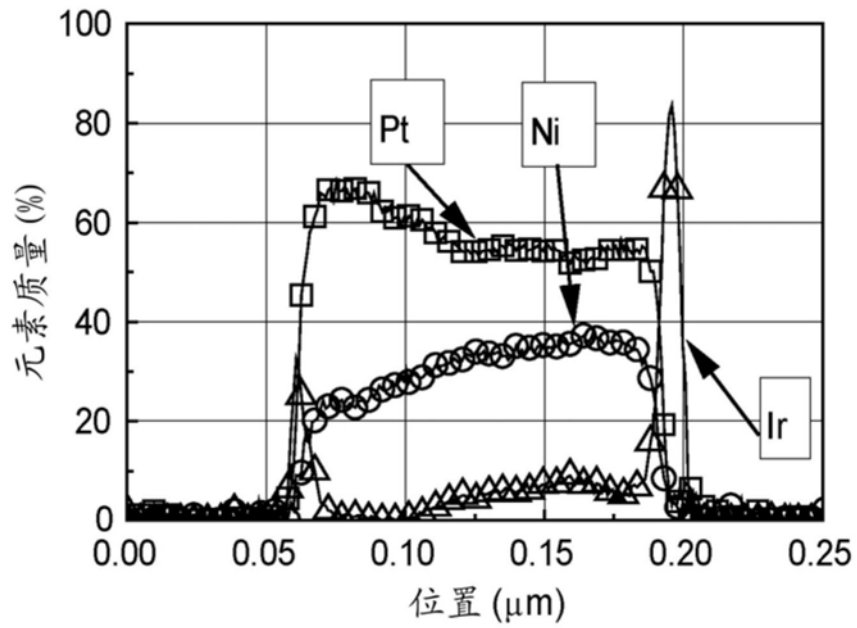


图8E

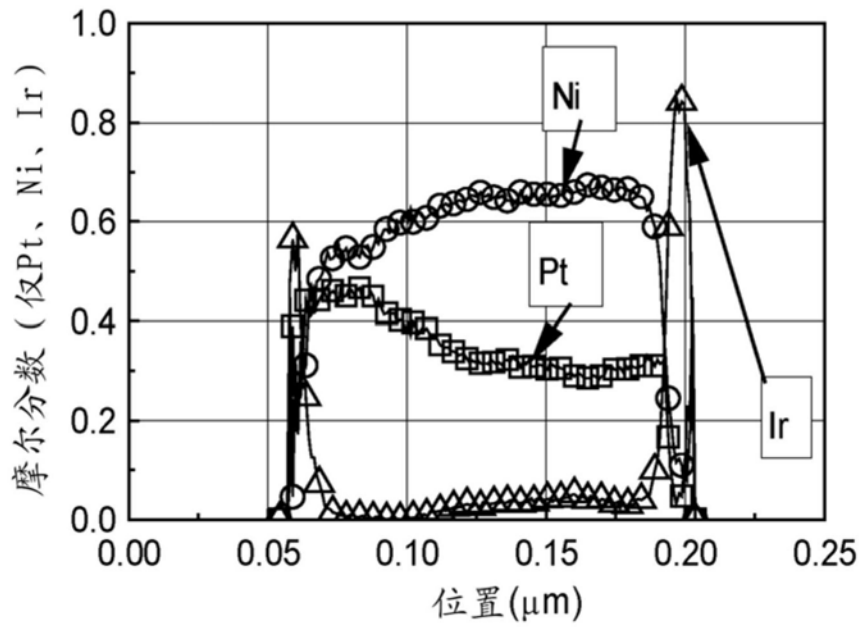


图8F

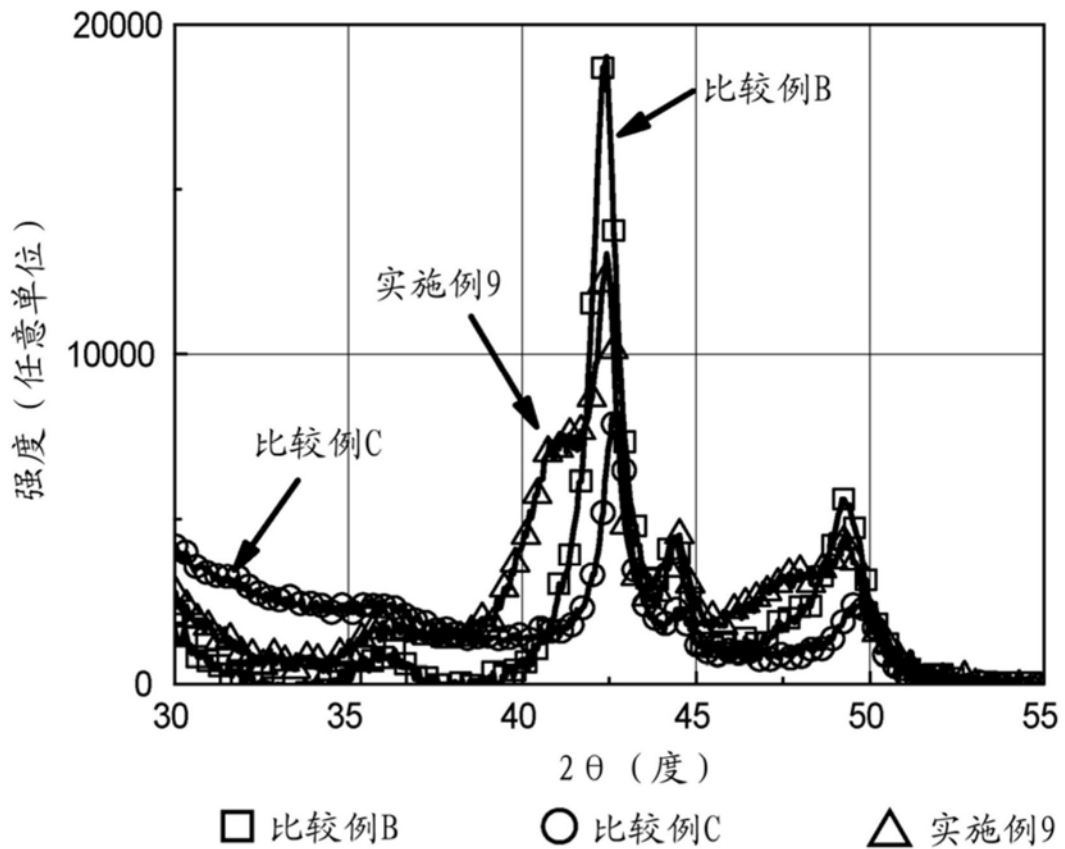


图9

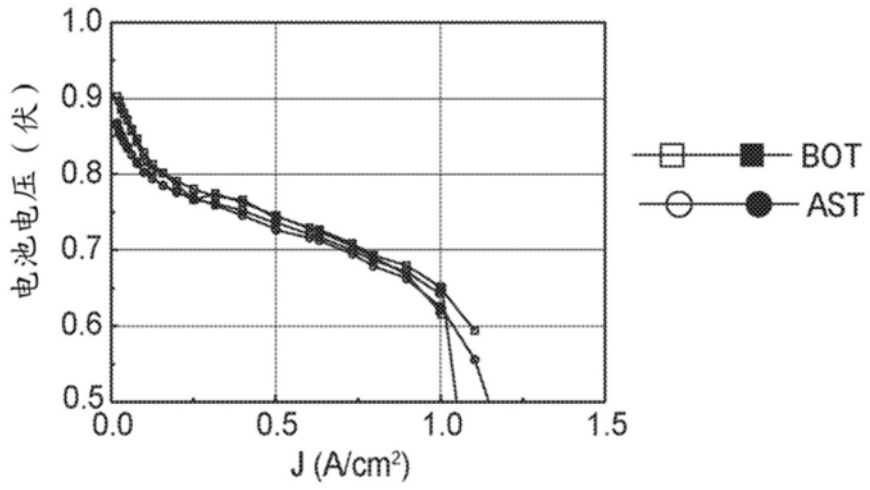


图10A

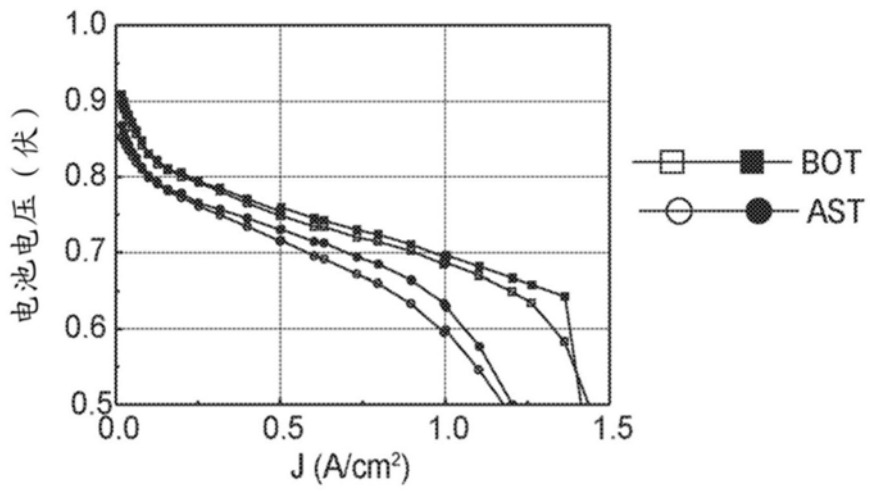


图10B

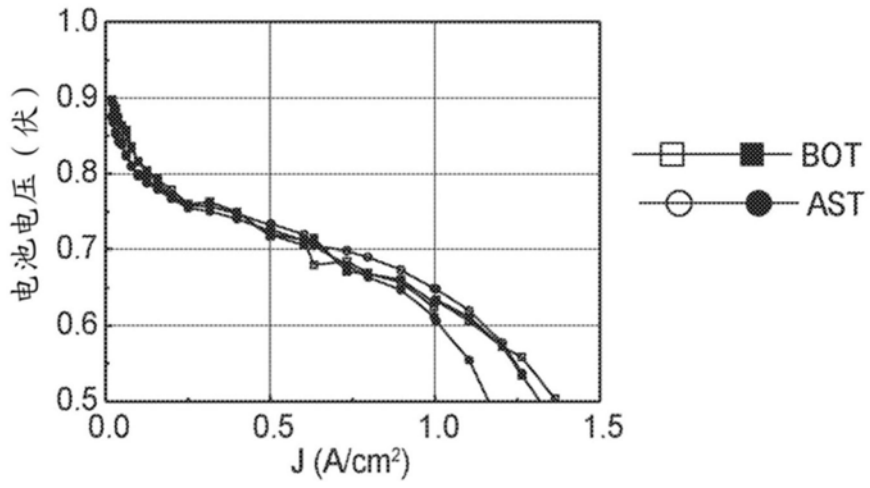


图10C

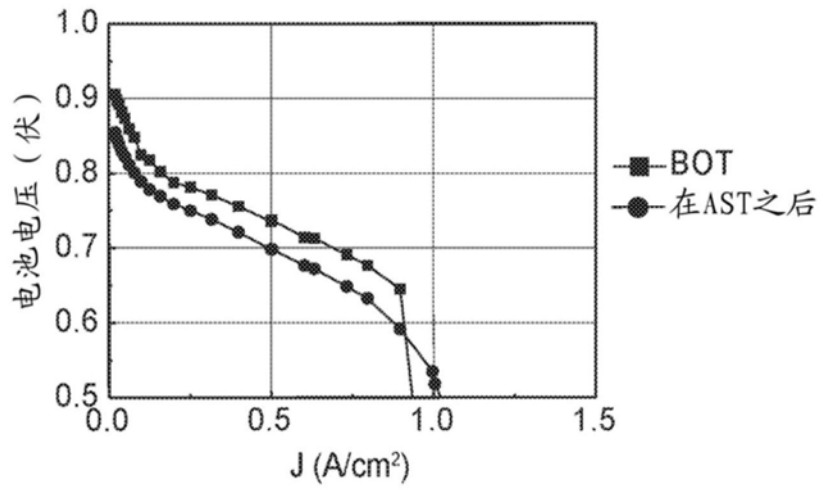


图11A

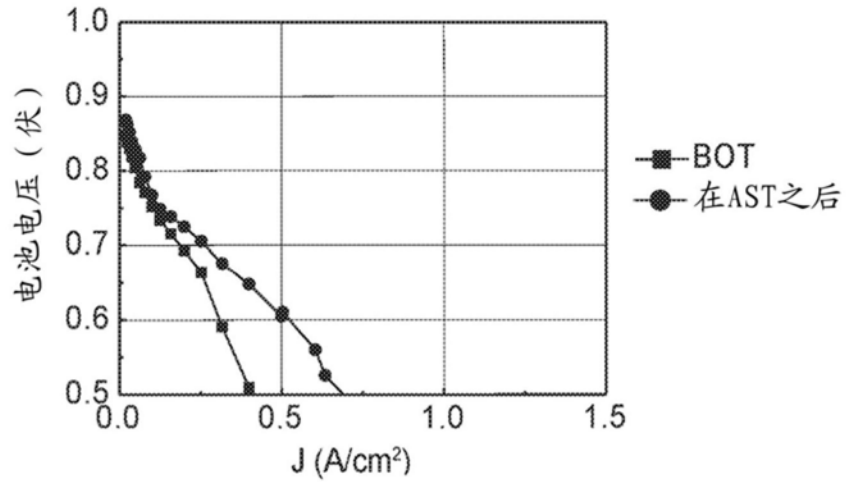


图11B

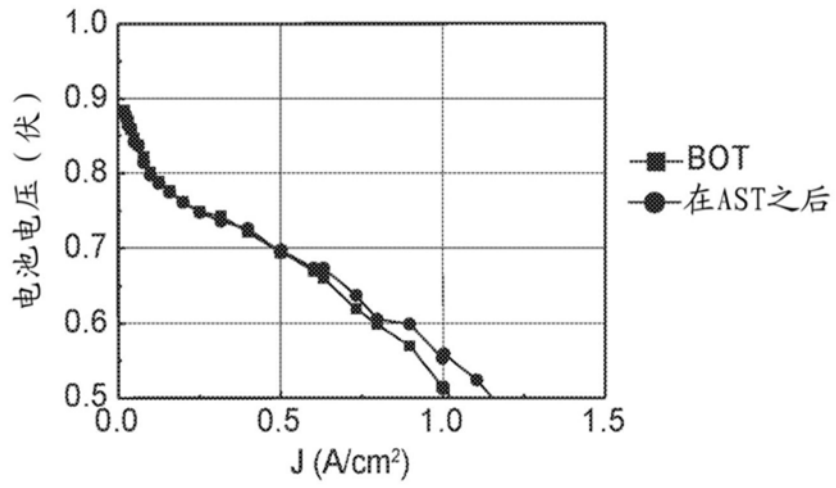


图11C