



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109891646 B

(45) 授权公告日 2022.06.03

(21) 申请号 201780066389.1

(72) 发明人 A·J·L·斯坦巴克

(22) 申请日 2017.10.11

A·E·赫斯特 D·F·范德维莱特

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

申请公布号 CN 109891646 A

11256

(43) 申请公布日 2019.06.14

专利代理人 李勇 吕小羽

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

62/413,153 2016.10.26 US

H01M 4/92 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 4/98 (2006.01)

2019.04.25

H01M 4/88 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

B01J 37/34 (2006.01)

PCT/US2017/056094 2017.10.11

H01M 8/1018 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

B01J 37/00 (2006.01)

W02018/080791 EN 2018.05.03

B01J 37/06 (2006.01)

审查员 王蕾

(73) 专利权人 3M创新有限公司

权利要求书1页 说明书20页 附图15页

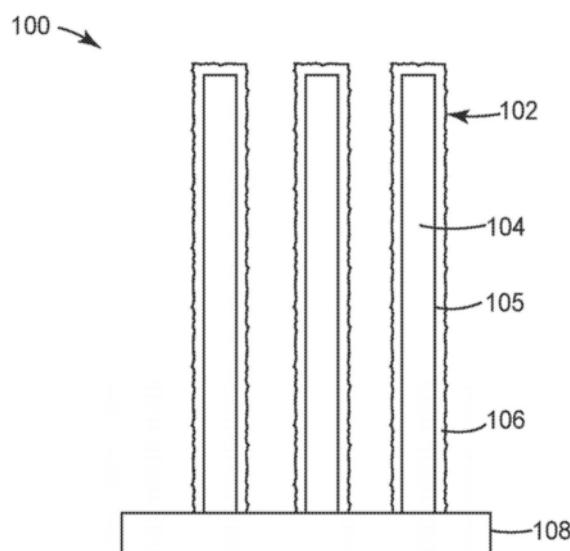
地址 美国明尼苏达州

(54) 发明名称

用于燃料电池的PT-NI-IR催化剂

(57) 摘要

本发明提供了一种催化剂，该催化剂(100)包含纳米结构化元件(102)，该纳米结构化元件(102)包含微结构化晶须(104)，该微结构化晶须(104)具有外表面(105)，该外表面(105)至少部分地被具有化学式 $Pt_xNi_yIr_z$ 的催化剂材料(106)覆盖，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。本文描述的催化剂可用于例如燃料电池膜电极组件。



1. 一种催化剂，所述催化剂包含纳米结构化元件，所述纳米结构化元件包含微结构化晶须，所述微结构化晶须具有外表面，所述外表面至少部分地被具有化学式 $Pt_xNi_yIr_z$ 的催化剂材料覆盖，

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，

其中所述催化剂材料包括包含铂和镍的层以及在所述包含铂和镍的层上的包含铱的层，并且

其中所述包含铂和镍的层不包含铱。

2. 根据权利要求1所述的催化剂，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。

3. 根据权利要求1所述的催化剂，其中至少一个层包含铂和镍二者，并且是纳米多孔的。

4. 根据权利要求1所述的催化剂，所述催化剂具有暴露的铱表面层。

5. 根据权利要求1所述的催化剂，其中铂与铱的重量比在1:1至50:1的范围内。

6. 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任一项前述权利要求所述的催化剂。

7. 一种制备根据权利要求1至5中任一项所述的催化剂的方法，所述方法包括从包含铂和镍的靶沉积铂和镍，以及从包含铱的靶沉积铱。

8. 根据权利要求7所述的方法，所述方法还包括使催化剂退火。

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62/413153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] 燃料电池通过燃料的电化学氧化和氧化剂的还原产生电力。燃料电池通常按电解质类型以及燃料和氧化剂反应物的类型进行分类。一种类型的燃料电池为聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC)，其中电解质为聚合物离子导体，并且反应物为氢燃料和作为氧化剂的氧气。氧气通常由环境空气提供。

[0004] PEMFC通常需要使用电催化剂来改善氢氧化反应(HOR)和氧还原反应(ORR)的反应速率，这改善了PEMFC性能。PEMFC电催化剂通常包含铂，这是一种相对昂贵的贵金属。通常期望使PEMFC装置中的铂含量最低以使成本低。然而，需要足够的铂含量以提供足够的催化活性和PEMFC装置性能。因此，期望增加每单位催化剂质量的催化剂活性(质量活性)。有两种增加质量活性的一般方法，即增加每单位催化剂表面积的催化剂活性(比活性)和增加每催化剂质量的催化剂表面积(比表面积或比面积)。HOR和ORR发生在催化剂表面上，因此增加比表面积和/或比活性可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] 为使比面积最大化，PEMFC电催化剂通常为载体材料上的纳米级薄膜或颗粒的形式。用于纳米颗粒PEMFC电催化剂的示例性载体材料为炭黑，并且用于薄膜电催化剂的示例性载体材料为晶须。

[0006] 为增加比活性，PEMFC Pt ORR电催化剂通常还包含某些过渡金属，诸如钴或镍。不受理论的约束，据信将某些过渡金属掺入到Pt晶格中诱导Pt原子在催化剂表面上的收缩，这通过改变分子氧结合和离解能量以及反应中间体和/或旁观者物质的结合能量来增加动力学反应速率。

[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，以改善对已知Pt催化剂毒的一氧化碳的耐受性。HOR和ORR PEMFC电催化剂也可掺入铱以有利于改善析氧反应(OER)的活性。在无燃料的情况下以及在PEMFC系统启动和关闭期间，改善的OER活性可改善PEMFC在无意操作下的耐久性。然而，将铱掺入到PEMFC ORR电催化剂中可导致质量活性降低和催化剂成本更高。铱比铂具有相对较低的ORR比活性，潜在地导致质量活性降低。铱也是贵金属，因此其掺入可增加成本。由此，掺入PEMFC ORR电催化剂中的铱的量应平衡改善的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成形态。结构和组成形态通常通过电催化剂制造期间的特定加工方法来定制，诸如电催化剂沉积方法和退火方法的变型。PEMFC电催化剂可以是组成上均一化的、组成上分层的，或者可以在整个电催化剂中包含组合物梯度。电催化剂内的组合物分布的定制可改善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均一化或可为纳米多孔的，由纳米级孔和固体催化剂系带构成。

[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构成,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。随着纳米级系带直径的减小以及体积数密度的增加,预计表面积会增加。

[0010] 形成纳米多孔PEMFC电催化剂的一种方法是通过使富含过渡金属的Pt合金前体诸如具有30at.%Pt和70at.%Ni的PtNi合金脱合金。在脱合金过程中,将前体暴露于其中过渡金属溶解并且表面Pt具有足够的迁移率以允许亚表面过渡金属的暴露和分离纳米孔的纳米级系带形成的条件下。可以通过自然腐蚀方法诸如暴露于酸,或通过暴露于重复的电化学氧化和还原循环来诱导脱合金以形成纳米孔。电催化剂纳米孔的形成可在PEMFC内的电化学操作期间自发地发生,或者可在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各种降解机制,电催化剂可随时间损失性能。这种性能损失可缩短此类系统的实际寿命。例如,由于每单位表面积的电催化剂活性损失和电催化剂表面积的损失,可发生电催化剂降解。例如,由于电催化剂合金化元件的溶解,可损失电催化剂比活性。例如,由于Pt溶解、颗粒烧结和表面粗糙度损失,可损失无孔纳米颗粒和纳米级薄膜表面积。例如,由于纳米级系带直径的增加以及纳米级系带密度的减小,可另外损失纳米多孔电催化剂表面积。

[0012] 期望另外的电催化剂和包含此类催化剂的系统,包括解决上述问题中的一个或多个的那些。

发明内容

[0013] 在一个方面,本公开提供了一种催化剂,该催化剂包含纳米结构化元件,该纳米结构化元件包含微结构化晶须,微结构化晶须具有外表面,该外表面至少部分地被具有化学式 $Pt_x Ni_y Ir_z$ 的催化剂材料覆盖,其中x在26.6至在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至在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;或者甚至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,催化剂材料用作氧还原催化剂材料。

[0014] 在一些实施方案中,至少一些包含铂和镍的层已脱合金以从至少一个层除去镍。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的范围内或甚至在3nm至7nm的范围内)的孔,其中镍被除去。

[0015] 在一些实施方案中,本文所述的催化剂已经退火。

[0016] 令人惊讶的是,申请人发现,在加速电催化剂老化之后,将铱加入到PtNi催化剂中可基本上改善质量活性、比面积和/或性能的保留。观察到铱可以改善耐久性,无论是掺入到催化剂的本体中还是在催化剂的表面处,无论是在退火之前还是之后掺入到催化剂中,并且无论是在通过脱合金形成纳米级孔隙性之前或之后掺入催化剂中或在催化剂的表面处。

[0017] 本文描述的催化剂可用于例如燃料电池膜电极组件中。

附图说明

- [0018] 图1是本文所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图。
- [0020] 图3A是实施例1至8和比较例A催化剂的标准化到铂含量的电催化剂质量活性的图。
- [0021] 图3B是实施例1至8和比较例A催化剂的标准化到总铂族金属含量的电催化剂活性的图。
- [0022] 图3C是实施例1至8和比较例A催化剂的标准化到铂含量的电催化剂表面积的图。
- [0023] 图3D是实施例1至8和比较例A催化剂的标准化到总铂族金属含量的电催化表面积的图。
- [0024] 图3E是实施例1至8和比较例A催化剂的燃料电池性能的图。
- [0025] 图4A是实施例1至8和比较例A的耐久性测试之后的标准化到铂含量的电催化剂活性变化的图。
- [0026] 图4B是实施例1至8和比较例A的耐久性测试之后的标准化到铂含量的电催化剂表面积变化的图。
- [0027] 图4C是实施例1至8和比较例A的耐久性测试之后的燃料电池性能变化的图。
- [0028] 图5A是比较例B在放大225,000倍下的透射电子显微图(TEM)。
- [0029] 图5B是比较例B的一组能量色散谱(EDS)元素组成图。
- [0030] 图6A是比较例C在放大225,000倍下的透射电子显微图。
- [0031] 图6B是比较例C的一组能量色散谱元素组成图。
- [0032] 图7A是实施例9在放大225,000倍下的透射电子显微图。
- [0033] 图7B是实施例9的一组能量色散谱元素组成图。
- [0034] 图8A是表示为元素质量百分比的取自催化晶须的整个厚度的比较例B的线性组成分布图。
- [0035] 图8B是表示为元素摩尔份数的取自催化晶须的整个厚度的比较例B的线性组成分布图。
- [0036] 图8C是表示为元素质量百分比的取自催化晶须的整个厚度的比较例C的线性组成分布图。
- [0037] 图8D是表示为元素摩尔份数的取自催化晶须的整个厚度的比较例C的线性组成分布图。
- [0038] 图8E是表示为元素质量百分比的取自催化晶须的整个厚度的实施例9的线性组成分布图。
- [0039] 图8F是表示为元素摩尔份数的取自催化晶须的整个厚度的实施例9的线性组成分布图。
- [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是在耐久性测试之前和之后测量的比较例B的一组燃料电池性能曲线。
- [0042] 图10B是在耐久性测试之前和之后测量的比较例C的一组燃料电池性能曲线。
- [0043] 图10C是在耐久性测试之前和之后测量的实施例9的一组燃料电池性能曲线。
- [0044] 图11A是在耐久性测试之前和之后测量的比较例D的一组燃料电池性能曲线。

[0045] 图11B是在耐久性测试之前和之后测量的实施例10的一组燃料电池性能曲线。

[0046] 图11C是在耐久性测试之前和之后测量的实施例11的一组燃料电池性能曲线。

具体实施方式

[0047] 参见图1,基底108上的本文描述的示例性催化剂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具有外表面105,该外表面105至少部分地被具有化学式 $Pt_xNi_yIr_z$ 的催化剂材料106覆盖,其中x在26.6至在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至在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;或者甚至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)。

[0048] 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,然后就花红沉积而言,通过热退火将花红颜料转换成纳米结构化晶须来提供。通常,真空沉积步骤在等于或低于约 10^{-3} 托或0.1帕斯卡的总压力下进行。示例性微观结构通过有机颜料C.I. 颜料红149(即,N,N'-二(3,5-二甲苯基)花-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告于例如,“材料科学与工程”(Materials Science and Engineering),A158 (1992),第1至6页;J.Vac.科学杂志,Technol.A,5(4),1987年,7月/8月,第1914至1916页;J.Vac.科学杂志,Technol.A,6,(3),1988年,5月/8月,第1907至1911页;“固态薄膜”(Thin Solid Films),第186期,1990年,第327至347页;J.Mat.Sci.,第25期,1990年,第5257-5268页;“快速淬火金属”(Rapidly Quenched Metals),德国乌兹堡市第五届快速淬火金属国际会议记录(Proc.of the Fifth Int.Conf.on Rapidly Quenched Metals,Wurzburg,Germany)(1984年9月3日至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至1124页;Photo.Sci.and Eng.,24,(4),7月/8月,1980年,第211至216页;以及美国专利4,340,276 (Maffitt等人) 和4,568,598 (Bilkadi等人) 中,其公开内容以引用方式并入本文。使用碳纳米管阵列的催化剂层的特性报告于论文“High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays”(良好对齐碳纳米管阵列上铂的高分散和电催化特性,《碳》,2004年,第42卷,第191至197页)。使用草硅或毛硅的催化剂层的特性报告于例如美国专利2004/0048466 A1 (Gore等人)。

[0049] 真空沉积可在任何合适的设备中进行(参见,例如,美国专利申请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2002/0004453A1 (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,苝红颜料)进行沉积,然后对有机前体进行退火,以便形成晶须。

[0050] 通常,所沉积的苝红颜料的标称厚度在约50nm至500nm的范围内。通常,晶须的平均横截面尺寸在20nm至60nm的范围内,并且平均长度在0.3微米至3微米的范围内。

[0051] 在一些实施方案中,晶须附接到背衬。示例性背衬包含聚酰亚胺、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。

[0052] 在一些实施方案中,背衬在其表面的至少一个表面上具有微结构。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,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方延伸,诸如每第31个V沟槽峰比其任一侧上的V沟槽峰高25%或50%或甚至100%。在一些实施方案中,在多数微结构化峰上方延伸的这部分特征结构可为至多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微米的微结构化特征的基底。在一些实施方案中,可希望V型或其它微结构化特征的侧面的陡度或相邻的特征之间包括的角度为大约90°,从而便于层合转移过程期间的催化剂转移,并且相对于基底背衬的平面几何表面增加电极的表面积,这来自二的平方根(1.414)倍的微结构化层的表面积。

[0053] 在一些实施方案中,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。

[0054] 在一些实施方案中,包含铂和镍的层的平面等值厚度在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),并且包含铱的层的平面等值厚度(即,如果沉积在基本上平坦的平面基底上的厚度)在0.01nm至20nm(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)。在一些实施方案中,包含铂和镍的一个或多个层共同具有高达600nm的平面等值厚度(在一些实施方案中,高达575nm、550nm、500nm、400nm、300nm、200nm、100nm、75nm、50nm、25nm、10nm、5nm、2.5nm、1nm,或甚至多达两个单层(例如,0.4nm);在一些实施方案中,在0.4nm至600nm、0.4nm至500nm、1nm至500nm、5nm至500nm,10nm至500nm、10nm至400nm或甚至40nm至300nm的范围内),并且包含铱的层具有高达50nm的平面等值厚度(在一些实施方案中,高达45nm、40nm、35nm、30nm、25nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、

单层(例如,0.2nm)或甚至小于单层(例如,0.01nm);在一些实施方案中,在0.01nm至50nm、1nm至50nm、5nm至40nm或甚至5nm至35nm的范围内)。

[0055] 在一些实施方案中,催化剂材料包括包含铂和镍的交替层和包含铱的层(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)。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。

[0056] 单个沉积催化剂层的厚度可取决于例如层的面积催化剂载量和催化剂密度。例如,沉积在平面基底上的每平方厘米平面面积10微克Pt和密度为21.45g/cm³的单层Pt的厚度被计算为4.7nm,并且具有相同面积载量的Ni层的厚度是11.2nm。

[0057] 在一些实施方案中,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,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,催化剂材料包括重复的连续的单独的铂层、镍层和铱层。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。

[0058] 在一些实施方案中,催化剂材料层具有暴露的铱表面。

[0059] 在一些实施方案中,每个层独立地具有高达100nm(在一些实施方案中,高达50nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、单层(例如,0.2nm),或甚至小于单层(例如0.01nm)的平面等值厚度;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)。

[0060] 通常,催化剂可通过本领域已知的技术沉积。示例性沉积技术包括独立地选自由以下项构成的组: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,通过电阻加热、电子束枪或激光)将靶(源材料)熔化或升华为气态,气态继而穿过真空区域,然后将气化形式冷凝到基底表面。热物理气相沉积设备是本领域中已知的,包括可分别以商品名“METAL Evaporator (ME系列)”或“ORGANIC MOLECULAR EVAPORATOR (DE系列)”购自德国德累斯顿市的克瑞菲斯股份有限公司(CreaPhys GmbH, Dresden, Germany)的金属蒸发器或有机分子蒸发器;有机材料蒸发器的另一个示例以商品名“ORGANIC MATERIALS EVAPORATION (ORMA系列)”购自英国牛津郡的曼蒂斯沉积物有限公司(Mantis Deposition LTD, Oxfordshire, UK)。包括多个交替层的催化剂材料可以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,从第三靶溅射Ir,以及从包含多于一种元素(例如,Pt和Ni)的(一个或多个)靶溅射)。如果催化剂涂覆使用单个靶完成,则可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、Pt、Ni或Ir原子(如果适用)和足以提供足够表面迁移率的基底表面,使得原子很好地混合并形成热力学稳定的合金畴。另选地,例如,还可提供热的或加热的基底以促进该原子迁移率。在一些实施方案中,溅射至少部分地在包含氩的大气环境中进行。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至5727页,以及Johnson等人,Chemistry(化学):欧洲杂志,2010年,16,第14433至14438页,其公开内容以引用的方式并入本文。

[0061] 在一些实施方案中,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)。

[0062] 在一些实施方案中,制备本文所述催化剂的方法包括从包含铂和镍的靶(例如,Pt₃Ni₇靶)沉积铂和镍以及从包含铱的靶沉积铱。在一些实施方案中,包含铂和镍的层具有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(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。

[0063] 在一些实施方案中,制备本文所述催化剂的方法包括从包含铂的靶沉积铂,从包含镍的靶沉积镍,以及从包含铱的靶沉积铱。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)的总平面等值厚度。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的范围内或甚至0.2nm至10nm的范围内)的平面等值厚度,并且包括铱的层具有在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)。

[0064] 在一些实施方案中,包含铂和镍的至少一个层(包括包含铂和镍的层或包含铂、镍和铱的层)是纳米多孔的(例如,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)。在一些实施方案中,包含铂和镍的至少2层、3层、4层、5层、10层、15层、20层、25层、50层、75层、100层、150层、200层、250层或甚至至少275层为纳米多孔的。

[0065] 可通过使催化剂材料脱合金以除去一部分镍来提供纳米级孔隙性。通常,脱合金可通过本领域已知的技术完成,包括通过“自然腐蚀”方法(例如,浸入酸中)或通过电化学处理(例如在酸性介质中的电位循环)。纳米级孔隙性形成通常发生在包含至少两种组分的合金中,该组分在脱合金介质中具有充分不同的溶解速率,并且当更贵重的组分具有足够的表面迁移率时。关于另外的细节,参见例如Erlebacher等人,“自然杂志”(Nature),2001年,410,第450至453页以及美国专利6,805,972B2(Erlebacher等人)、8,673,773B2(Adefris等人)和8,895,206B2(Hughes等人),这些专利的公开内容以引用的方式并入本文中。

[0066] 在一些实施方案中,将催化剂材料退火。在一些实施方案中,在脱合金之前将催化剂退火。通常,退火可以通过本领域已知的技术进行,包括通过例如烘箱或炉子,用激光和红外技术加热催化剂材料。退火可例如在惰性气体环境或反应性气体环境中进行。尽管不希望受理论束缚,但据信退火可以引起原子级上的结构变化,这可影响催化剂的活性和耐

久性。此外,据信退火纳米级颗粒和膜可诱导原子组分中的迁移,这可引起颗粒或薄膜晶粒的生长。在多元素混合物、合金或层状颗粒和薄膜的情况下,据信退火可诱导例如颗粒或薄膜内的组分分离到表面,形成随机的、无序的合金,以及形成有序的金属间化合物,这取决于组分元素特性和退火环境。关于退火的其他细节参见例如van der Vliet等人,“自然材料”(Nature Materials),2012年,11,第1051页至1058页;Wang等人,“自然材料”(Nature Materials),2013年,12,第81页至87页,以及美国专利8,748,330B2(Debe等人),其公开内容以引用方式并入本文。

[0067] 在一些实施方案中,制备本文所述催化剂的方法包括:

[0068] 从包含铂和镍的靶沉积铂和镍,以提供至少一个包含铂和镍的层(在一些实施方案中,从靶重复沉积以提供多层);

[0069] 使包含铂和镍的至少一层脱合金以从至少一层中除去镍;以及

[0070] 从包含铱的靶沉积包含铱的层。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的范围内或甚至在3nm至7nm的范围内)的孔,其中镍被除去。在一些实施方案中,靶为Pt₃Ni₇靶。

[0071] 在一些实施方案中,制备本文所述催化剂的方法包括:

[0072] 从包含铂的靶沉积铂以提供至少一个包含铂的层;

[0073] 从包含镍的靶沉积镍以提供至少一个包含镍的层;

[0074] 使包含铂和镍的至少一层脱合金以从至少一层中除去镍;以及

[0075] 从包含铱的靶沉积包含铱的层。在一些实施方案中,沉积所述层以提供分别包含铂或镍的交替层。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的范围内或甚至在3nm至7nm的范围内)的孔,其中镍被除去。

[0076] 在一些实施方案中,制备本文所述催化剂的方法包括:

[0077] 从包含铂和镍的靶沉积铂和镍,以提供包含铂和镍的第一层;

[0078] 从包含铱的靶沉积包含铱的层;

[0079] 至少一次依次重复之前的两个步骤(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

[0080] 使包含铂和镍的至少一层脱合金以从至少一层中除去镍。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的范围内或甚至在3nm至7nm的范围内)的孔,其中镍被除去。在一些实施方案中,靶为Pt₃Ni₇靶。

[0081] 本文所述的催化剂可用于例如燃料电池膜电极组件(MEA)。“膜电极组件”是指包括膜、阳极和阴极电极层以及气体扩散层的燃料电池材料的分层夹层结构。通常,阴极催化剂层包含本文所述的催化剂,但在一些实施方案中,阳极催化剂层独立地包含本文所述的催化剂。

[0082] MEA依次包括:

[0083] 第一气体分配层,该第一气体分配层具有相对的第一主表面和第二主表面;

[0084] 阳极催化剂层,该阳极催化剂层具有相对的第一主表面和第二主表面,该阳极催化剂包括第一催化剂;

[0085] 电解质膜;

[0086] 阴极催化剂层,该阴极催化剂层具有相对的第一主表面和第二主表面,该阴极催

化剂包括第二催化剂;和

[0087] 第二气体分配层,该第二气体分配层具有相对的第一主表面和第二主表面。

[0088] 电解质膜在阳极和阴极催化剂层之间传导反应中间离子。电解质膜优选地在电化学环境中具有高耐久性,包括化学和电化学氧化稳定性。电解质膜优选地对反应中间离子的传输具有低离子电阻,但是对于其它离子、电子和反应物质是相对不可渗透的屏障。在一些实施方案中,电解质膜为质子交换膜(PEM),其传导阳离子。在PEM燃料电池中,电解质膜优选地传导质子。PEM通常是由结构主链和侧阳离子交换基团构成的部分氟化或全氟化聚合物。PEM可以商品名“NAFION”购自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I.du Pont de Nemours and Company);以商品名“AQUIVION”购自比利时布鲁塞尔的索尔维集团(Solvay, Brussels, Belgium);以商品名“3M PFSA MEMBRANE”购自明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M Company, St.Paul, MN);以及以商品名“FLEMION”购自日本东京的旭硝子公司(Asahi Glass Co., Tokyo, Japan)。

[0089] 气体分配层一般将气体均匀递送至电极,并且在一些实施方案中气体分配层导电。就燃料电池而言,它还具有除去蒸汽或液体形式的水的作用。气体分配层通常为多孔的以允许在电极和流场之间传输反应物和产物。气体分配层的来源包括呈非织造纸材或织造织物的形式无规取向以形成多孔层的碳纤维。非织造碳纸可以商品名“GRAFIL U-105”购自日本东京的三菱丽阳有限公司(Mitsubishi Rayon Co.,Ltd., Tokyo, Japan);以商品名“TORAY”购自日本东京的东丽集团(Toray Corp., Tokyo, Japan);以商品名“AVCARB”购自马萨诸塞州罗沃尔的AvCarb材料解决方案公司(AvCarb Material Solutions, Lowell, MA);以商品名“SIGRACET”购自德国威斯巴登碳公司(the Carbon Company, Wiesbaden, Germany);以商品名“FREUDENBERG”购自德国魏因海姆的燃料电池组件技术弗罗登贝格公司(FREUDENBERG FCCT SE&CO.KG, FUEL CELL COMPONENT TECHNOLOGIES, WEINHEIM, GERMANY);以及以商品名“SPECTRACARB GDL”购自康涅狄格州谢尔顿的工程纤维技术(EFT)公司。机织碳织物或布料可例如以商品名“EC-CC1-060”和“EC-AC-CLOTH”购自马萨诸塞州沃本市的电子化学有限公司(Electro Chem Inc., Woburn, MA);以商品名“ELAT-LT”和“ELAT”购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”购自北美的巴斯夫燃料电池有限公司(BASF Fuel Cell GmbH, North America);以及以商品名“ZOLTEK CARBON CLOTH”购自密苏里州路易斯的Zoltek公司(zoltek Corp., St.Louis, MO)。非织造纸或织造织物可经处理以改变其疏水性(例如用聚四氟乙烯(PTFE)悬浮液处理,随后进行干燥和退火)。气体分散层通常包括亚微米电子导电颗粒(例如,碳)的多孔层和粘合剂(例如,PTFE)。虽然不想受到理论的限制,但据信气体分散层有利于在电极和气体分配层之间传输反应物和产物水。

[0090] 阳极或阴极催化剂中的至少一种具有晶须,该晶须具有本文所述的催化剂材料。“其它催化剂层”可为本领域已知的常规催化剂,并且由本领域已知的技术(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。

[0091] 在一些实施方案中,阴极和/或阳极催化剂层包括具有本文所述的催化剂材料的晶须。

[0092] 燃料电池是从空气中结合氢燃料和氧以产生电力、热和水的电化学装置。燃料电

池不利用燃烧,因此,燃料电池生成少许(如果有的话)危险流出物。燃料电池将氢燃料和氧直接转换为电力,并且可以例如以比内燃发电机高得多的效率进行操作。

[0093] 参见图2,示例性燃料电池200包括邻近阳极203的第一气体分配层201。相邻的阳极203是电解质膜204。阴极205位于电解质膜204附近,并且第二气体分配层207位于相邻的阴极205附近。在操作中,氢燃料被引入燃料电池200的阳极部分,从而穿过第一气体扩散层201并位于阳极203之上。在阳极203处,氢燃料被分离成氢离子(H⁺)和电子(e⁻)。

[0094] 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,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。

[0095] 氧气通过第二气体扩散层207流入燃料电池200的阴极侧。当氧气穿过阴极205时,氧气、质子和电子结合以生成水和热。

[0096] 示例性实施方案

[0097] 1A.一种催化剂,该催化剂包含纳米结构化元件,该纳米结构化元件包含微结构化晶须,该微结构化晶须具有外表面,该外表面至少部分地被具有化学式Pt_xNi_yIr_z的催化剂材料覆盖,其中x在26.6至在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至在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;或者甚至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)。

[0098] 2A.根据示例性实施方案1A所述的催化剂,其中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。

[0099] 3A.根据示例性实施方案2A所述的催化剂,其中包含铂和镍的(一个或多个)层共同具有高达600nm的平面等值厚度(在一些实施方案中,高达575nm、550nm、500nm、400nm、300nm、200nm、100nm、75nm、50nm、25nm、10nm、5nm、2.5nm、1nm,或甚至多达两个单层(例如,0.4nm);在一些实施方案中,在0.4nm至600nm,0.4nm至500nm,1nm至500nm,5nm至500nm,10nm至500nm,10nm至400nm,或甚至40nm至300nm的范围内),并且包含铱的层具有高达50nm的平面等值厚度(在一些实施方案中,高达45nm、40nm、35nm、30nm、25nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、单层(例如,0.2nm)或甚至小于单层(例如,0.01nm);在一些实施方案中,在0.01nm至50nm,1nm至50nm,5nm至40nm,或甚至5nm至35nm的范围内)。

[0100] 4A.根据示例性实施方案3A所述的催化剂,其中每个层独立地具有高达100nm的平面等值厚度(在一些实施方案中,高达50nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、单层(例如,0.2nm),或甚至小于单层(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)。

[0101] 5A.根据示例性实施方案1A所述的催化剂,其中催化剂材料包括包含铂和镍的交替层和包含铱的层(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)。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。

[0102] 6A.根据示例性实施方案5A所述的催化剂,其中每个层独立地具有高达100nm的平面等值厚度(在一些实施方案中,高达50nm、20nm、15nm、10nm、5nm、4nm、3nm、2nm、1nm、单层

(例如,0.2nm)或甚至小于单层(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)。

[0103] 7A.根据示例性实施方案1A所述的催化剂,其中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。

[0104] 8A.根据示例性实施方案1A所述的催化剂,其中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。

[0105] 9A.根据前述A示例性实施方案中任一项所述的催化剂,其中包含铂和镍两者的至少一层为纳米多孔的。在一些实施方案中,包含铂和镍的至少2层、3层、4层、5层、10层、15层、20层、25层、50层、75层、100层、150层、200层、250层或甚至至少275层为纳米多孔的(例如,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)。

[0106] 10A.根据前述A示例性实施方案中任一项所述的催化剂具有暴露的铱表面层。

[0107] 11A.根据示例性实施方案1A所述的催化剂,其中催化剂材料包括重复的连续的单独的铂层、镍层和铱层。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。

[0108] 12A.根据示例性实施方案11A所述的催化剂,其中包含铂、镍、铱的至少一层为纳米多孔的。在一些实施方案中,包含铂、镍和铱的至少2层、3层、4层、5层、10层、15层、20层、25层、50层、75层、100层、150层、200层、250层或甚至至少275层为纳米多孔的(例如,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)。

[0109] 13A.根据前述A示例性实施方案中任一项所述的催化剂,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)。

[0110] 14A.一种燃料电池膜电极组件,该燃料电池膜电极组件包括根据前述A示例性实施方案中任一项所述的催化剂。

[0111] 1B.一种使催化剂脱合金的方法,该方法包括使包含铂和镍的至少一些层脱合金以从至少一层除去镍以提供根据示例性实施方案1A至13A中任一项所述的催化剂。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的范围内或甚至在3nm至7nm的范围内)的孔,其中镍被除去。

[0112] 1C.一种方法,该方法包括在脱合金之前对示例性实施方案1B的催化剂进行退火。

[0113] 1D.一种方法,该方法包括对示例性实施方案1A至13A中任一项所述的催化剂进行退火。

[0114] 1E.一种制备根据示例性实施方案1A至13A中任一项所述的催化剂的方法,该方法包括从包含铂和镍的靶沉积铂和镍,并且从包含铱的靶沉积铱。

[0115] 2E.根据示例性实施方案1E所述的方法,其中所述靶为Pt₃Ni₇靶。

[0116] 3E.根据前述E示例性实施方案中任一项所述的方法,其中包含铂和镍的层具有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(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。

[0117] 4E.根据前述E示例性实施方案中任一项所述的方法,还包括使包含铂和镍的至少一些层脱合金以从至少一层除去镍。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的范围内或甚至在3nm至7nm的范围内)的孔,其中镍被除去。

[0118] 5E.根据示例性实施方案1E至3E中任一项所述的方法,还包括使催化剂退火。

[0119] 6E.根据示例性实施方案5E所述的方法,还包括使退火催化剂的至少一部分脱合金。

[0120] 1F.一种制备根据示例性实施方案1A至13A中任一项所述的催化剂的方法,该方法包括从包含铂的靶沉积铂,从包含镍的靶沉积镍,以及从包含铱的靶沉积铱。

[0121] 2F.根据示例性实施方案1F所述的方法,其中包含铂的层、包含镍的相邻层和包含铱的相邻层具有在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)的总平面等值厚度。

[0122] 3F.根据示例性实施方案1F所述的方法,其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的范围内或甚至0.2nm至10nm的范围内)的平面等值厚度,并且包括铱的层具有在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。

[0123] 4F.根据前述F示例性实施方案中任一项所述的方法,铂与铱的重量比在2.4至34.3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)。

[0124] 5F.根据前述F示例性实施方案中任一项所述的方法,还包括使催化剂退火。

[0125] 6F.根据前述E示例性实施方案中任一项所述的方法,还包括使包含铂和镍的至少一些层脱合金以从至少一层除去镍。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的范围内或甚至在3nm至7nm的范围内)的孔,其中镍被除去。

[0126] 1G.一种制备根据示例性实施方案1A至13A中任一项所述的催化剂的方法,该方法包括:

[0127] 从包含铂和镍的靶沉积铂和镍,以提供至少一个包含铂和镍的层(在一些实施方案中,从靶重复沉积以提供多层);

[0128] 使包含铂和镍的至少一层脱合金以从至少一层中除去镍;以及

[0129] 从包含铱的靶沉积包含铱的层。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的范围内或甚至在3nm至7nm的范围内)的孔,其中镍被除去。

[0130] 2G.根据示例性实施方案1G所述的方法,还包括使包含铂和镍的层退火。

[0131] 3G.根据前述G示例性实施方案中任一项所述的方法,其中靶为Pt₃Ni₇靶。

[0132] 4G.根据前述G示例性实施方案中任一项所述的方法,其中包含铂和镍的层具有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(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。

[0133] 1H.一种制备根据示例性实施方案1A至13A中任一项所述的催化剂的方法,该方法

包括：

- [0134] 从包含铂的靶沉积铂以提供至少一个包含铂的层；
- [0135] 从包含镍的靶沉积镍以提供至少一个包含镍的层；
- [0136] 使包含铂和镍的至少一层脱合金以从至少一层中除去镍；以及
- [0137] 从包含铱的靶沉积包含铱的层。在一些实施方案中，沉积所述层以提供分别包含铂或镍的交替层。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的范围内或甚至在3nm至7nm的范围内）的孔，其中镍被除去。
- [0138] 2H.根据示例性实施方案1H所述的方法，还包括在脱合金之前对包含铂和镍中的至少一者的层进行退火。
- [0139] 3H.根据前述H示例性实施方案中任一项所述的方法，其中包含铂和镍的层具有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（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。
- [0140] 1I.一种制备根据示例性实施方案1A至13A中任一项所述的催化剂的方法，该方法包括：
 - [0141] 从包含铂和镍的靶沉积铂和镍，以提供包含铂和镍的第一层；
 - [0142] 从包含铱的靶沉积包含铱的层；
 - [0143] 至少一次依次重复之前的两个步骤（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
 - [0144] 使包含铂和镍的至少一层脱合金以从至少一层中除去镍。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的范围内或甚至在3nm至7nm的范围内）的孔，其中镍被除去。
- [0145] 2I.根据示例性实施方案1I所述的方法，其中靶为Pt₃Ni₇靶。
- [0146] 3I.根据前述I示例性实施方案中任一项所述的方法，还包括在脱合金之前使层退火。
- [0147] 4I.根据前述I示例性实施方案中任一项所述的方法，其中包含铂和镍的层具有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（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。
- [0148] 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。

[0149] 实施例

[0150] 实施例1至实施例4

[0151] 使用描述于美国专利6,136,412 (Spiewak) (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载体

的纳米结构化晶须。苝红颜料(即,N,N'-二(3,5-二甲苯基)苝-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))升华真空涂覆到标称厚度为200nm的MCTS上,然后将其退火。在沉积和退火之后,形成高度定向的晶体结构:其纵横比很大,可控长度约0.5微米至2微米,宽度约0.03微米至0.05微米,每平方微米的面积数密度大约30个晶须,该结构的定向基本上垂直于其下面的基底。

[0152] 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Ar作为溅射气体来沉积涂层。首先同时从单个合金Pt₃Ni₇靶(30at.%Pt和70at.%Ni,购自宾夕法尼亚州巴特勒市的精密合金公司(Sophisticated Alloys,Butler,PA))沉积Pt和Ni。沉积50层Pt₃Ni₇,每层具有约2.8nm的平面等值厚度,产生约0.10mg_{Pt}/cm²的面积Pt载量。从单个合金靶沉积的Pt₃Ni₇催化剂被称为“单靶”(ST)。然后将Ir(购自俄亥俄州梅菲尔德山庄(Materion,Mayfield Heights,OH))沉积在基底上的四片Pt₃Ni₇涂覆的NSTF催化剂的表面上,每片催化剂具有不同的Ir面积载量,计算得到电催化剂中的1at.%、2at.%、5at.%、10at.%铱含量(分别为实施例1、实施例2、实施例3和实施例4)。实施例1、实施例2、实施例3和实施例4的Ir层平面等值厚度分别为1.5nm、2.9nm、7.1nm和12.7nm。

[0153] 使用X射线荧光光谱(XRF)分析电催化剂的代表性区域的本体组成。在MCTS上使用波长色散X射线荧光光谱仪(以商品名“PRIMUS II”购自日本东京的Rigaku公司(Rigaku Corporation,Tokyo,Japan))评估代表性催化剂样品,所述荧光光谱仪配备有铑(Rh)X射线源、真空大气环境和20-mm直径的测量区域。对每个样品进行三次分析以获得所测量的Pt、Ni和Ir信号强度的平均值和标准偏差,平均值和标准偏差与载量成正比。实施例1至实施例4的电催化剂、Pt、Ni和Ir的面积载量通过将它们所测量的XRF强度与使用具有已知面积载量的包含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测定的Pt、Ni和Ir面积载量,计算催化剂的组成和Pt与Ir的重量比。通过添加Pt和Ir面积载量来确定总铂族金属(PGM)含量。载量和组成信息提供于下表1中。

[0154] 表1

实施例	PtNi 沉积	Ir 掺入	载量, mg/cm ²				组成, at.%			Pt:Ir 重量比	
			Pt	Ni	Ir	PGM	Pt	Ni	Ir		
[0155]	比较例 A	ST	无	0.104	0.073	0.000	0.104	30.0	70.0	0.0	无穷大
	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

[0156] 然后使用层压机(可以商品名“HL - 101”购自俄亥俄州西切斯特镇的ChemInstruments公司(ChemInstruments, Inc., West Chester Township, OH))将MCTS上的 $\text{Pt}_x\text{Ni}_y\text{Ir}_z$ 催化剂和NSTF PtCoMn涂覆的阳极催化剂晶须($0.05\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$, $\text{Pt}_{69}\text{Co}_{28}\text{Mn}_3$)转移到24微米厚的质子交换膜(可以商品名“3M PFSA 825EW”(纯)购自明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M Company, St. Paul, MN))的任一侧,以形成催化剂涂覆的膜(CCM)。将三层叠层用热轧辊在270°F(132°C), 150psi(1.03MPa)辊隙下手动馈送到层压机中,并以相当于0.5fpm(0.25cm/s)的速度旋转。层压后立即将MCTS层剥离,使催化剂涂覆的晶须嵌入PEM的任一侧。CCM在50cm²有效面积测试电池(可以商品名“50CM2CELL HARDWARE”购自新墨西哥州阿尔伯克基燃料电池技术公司(Fuel Cell Technologies, Inc., Albuquerque, NM))中在阳极和阴极上安装有相同的气体扩散层(可以商品名“3M 2979GAS DIFFUSION LAYERS”购自3M公司),其中四蛇形流场具有被选择用来使气体扩散层压缩10%的垫圈。本发明的催化剂作为燃料电池阴极进行评估。

[0157] 组装后,将测试电池连接到测试站(以商品名“SINGLE FUEL CELL TEST STATION”购自燃料电池技术公司(Fuel Cell Technologies, Inc.))。然后在调节方案下操作MEA约40小时以达到明显的稳态性能。该方案由操作和关闭阶段的重复循环组成,每个阶段分别持续约40分钟和45分钟。在操作阶段,MEA在75°C电池温度,70°C露点,101/101kPaA H₂/空气下操作,并且分别具有800sccm和1800sccm的H₂和空气的恒定流速。在40分钟的操作阶段期间,电池电压在0.85V和0.25V之间的5分钟长的极化周期之间交替,并且在0.40V下保持5分钟长的电位。在45分钟的关闭阶段期间,电池电位被设定为开路电压,到电池的H₂和空气流停止,并且电池温度冷却至室温,同时液态水分别以0.26g/min和0.40g/min注入阳极和阴极电池入口。不受理论的约束,据信包括多个电位循环的燃料电池调节方案可以诱导在电催化剂内纳米孔的形成。

[0158] 在调节MEA之后,电催化剂的特征在于相关的寿命起初(BOL)特性,包括在相关的H₂/空气测试条件下的催化剂活性、表面积和操作性能,如下所述。

[0159] 阴极氧还原反应(ORR)绝对活性用饱和的150kPaA H₂/O₂, 80°C电池温度在900mV下相对于100%H₂参考/反电极测量1200秒。通过将在保持时间1050秒后所测量的电流密度和电子短路与氢交叉电流密度相加得到ORR绝对活性(A/cm²或mA/cm²),电子短路与氢交叉电流密度从通过N₂代替O₂加入到工作电极来测量的2mV/s循环伏安图来估计。电催化剂质量活性,即每单位贵金属含量的催化剂活性的量度,通过将校正的ORR绝对活性(A/cm²平面)除以阴极Pt或PGM面积载量(mg/cm²)来计算,以获得质量活性(A/mg_{Pt}或A/mg_{PGM})。电催化剂的质

量活性提供于下表2和图3A与图3B中。

[0160] 表2

[0161]	实施例	Ir掺入	Ir含量 at.%	比面积		质量活性		H ₂ /空气性能 伏
				m ² /g _{Pt}	m ² /g _{PGM}	A/mg _{Pt}	A/mg _{PGM}	
	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
[0162]	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
	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

[0163] 在饱和的101千帕绝对压力(kPaA) H₂/N₂和70℃电池温度下,通过循环伏安法(100mV/s,0.65V至0.85V,平均100次扫描)测量阴极催化剂表面增强因子(SEF, m²_{Pt}/m²_{平面}或类似的cm²_{Pt}/cm²_{平面})。通过取氧化和还原波的积分氢欠电位沉积(H_{UPD})电荷(μC/cm²_{平面})的平均值并除以220μC/cm²_{Pt}来估算SEF。通过将-SEF(m²_{Pt}/m²_{平面})除以面积Pt或总铂族金属(PGM)载量(g_{Pt}/m²_{平面}或g_{PGM}/m²_{平面})计算电催化剂的比表面积(m²_{Pt}/g_{Pt}或m²_{Pt}/g_{PGM}),即催化剂分散的量度。电催化剂的比面积提供于上表2和图3C与图3D中。

[0164] 通过在80℃电池温度,68℃露点,150/150kPaA H₂/空气(具有2.0H₂和2.5空气的恒定化学计量)下测量的H₂/空气极化曲线来估计电催化剂的操作性能。电流密度初始设定为20mA/cm²,然后逐步增大,同时将电池电压保持在0.40V以上,之后将电流密度逐步降低至20mA/cm²。将电池保持在每个电流密度下2分钟。特定电流密度20mA/cm²下的电池电压报告为“H₂/空气性能”,并记录在上表2和图3E中。

[0165] 实施例1、实施例2和实施例3催化剂另外在加速应力测试(AST)下进行评估,该测试评估电催化剂金属的稳定性。在该测试中,电池在80℃电池温度,200/200sccm H₂/N₂,101kPaA,100%入口相对湿度(RH)下操作,并且阴极电极电位以50mV/s扫描速率在0.6V至1.0V之间相对于氢反/参考电极循环。不受理论的约束,据信包括许多电位循环的AST方案可以诱导在电催化剂内形成纳米孔。在10,000或15,000个AST循环后,使用初始调节方案将MEA重新调节约16小时,之后再次测量阴极表面积、ORR活性和H₂/空气极化曲线以确定性能损失的速率和程度。重复该AST、重新调节和表征的过程,使电池暴露于总共30,000个AST循环。将30,000个AST循环之后的比面积、质量活性和H₂/空气性能的变化在下表3中列出,并且在图4A、图4B和图4C中示出。

[0166] 表3

实施例	已评估的样 品#	Ir掺入	Ir含量 at.%	比面积变化 % m ² /g _{Pt}	铂质量活性 变化		H ₂ /空气性能变化 伏
					% A/mg _{Pt}		
[0167] 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	

[0168] 实施例5至实施例8:

[0169] 如实施例1至4所述制备和评估实施例5至8,不同的是在Pt₃Ni₇的沉积期间将Ir金属掺入到合金中,并且仅用AST方案对实施例7的耐久性进行评估。

[0170] 产生具有不同Ir含量的四种电催化剂。对于每种电催化剂,沉积具有约1nm平面等值厚度的第一“ST”Pt₃Ni₇层,在其上沉积Ir层。对于实施例5、6、7和8,Ir平面等值厚度分别为约0.01nm、0.02nm、0.04nm和0.14nm。重复该沉积过程135次,直至达到约0.10mg_{Pt}/cm²的面积Pt载量。

[0171] 载量和组成信息提供于上表1中。初始调节后的催化剂质量活性、比面积和H₂/空气性能报告在上表2中,并且在图3A、图3B、图3C、图3D和图3E中示出。将所测试的30,000个AST循环之后的实施例7比面积、质量活性和H₂/空气性能的变化在上表3中列出,并且在图4A、图4B和图4C中示出。

[0172] 比较例A

[0173] 如实施例1所述制备和评估比较例A,不同的是没有Ir掺入催化剂中。

[0174] 载量和组成信息提供于上表1中。初始调节后的催化剂比面积、质量活性和H₂/空气性能报告于上表2中,并且在图3A、图3B、图3C、图3D和图3E中示出。将30,000个AST循环之后的比面积、质量活性和H₂/空气性能的变化在上表3中列出,并且图4A和图4C中示出。

[0175] 比较例B

[0176] 如比较例A大致所述制备比较例B,不同的是在电催化剂沉积期间Pt₃Ni₇载量和层平面等值厚度不同。沉积三层Pt₃Ni₇,每层具有约57nm的平面等值厚度,产生约0.13mg_{Pt}/cm²的Pt面积载量。载量和组成信息提供于下表4中。

[0177] 表4

实施例	PtNi 沉积	进程	载量, mg/cm ²				组成, at.%			Pt:Ir 重量比
			Pt	Ni	Ir	PGM	Pt	Ni	Ir	
[0178] 比较例 B	ST	无	0.131	0.097	0.000	0.131	28.9	71.1	0.0	无穷大
比较例 C	ST	脱合金	0.134	0.044	0	0.134	47.8	52.2	0.0	无穷大
实施例 9	ST	脱合金, Ir 顶层	0.133	0.041	0.010	0.143	47.6	48.7	3.7	13.3

[0179] 如比较例A所述分析比较例B,但是还进行附加的组合物和结构分析。

[0180] 使用x射线衍射(XRD)分析催化剂的两个代表性部分的本体晶体结构。通过反射几何学分析MCTS上的电催化剂,并且通过使用垂直衍射仪(荷兰阿尔梅罗的帕纳科公司(PANalytical, Almelo, The Netherlands))、铜K_a辐射和散射辐射的PIXcel检测器登记以全元素扫描的形式收集数据。衍射仪配有可变的入射光束狭缝和固定的衍射光束狭缝。用

0.05度步长和5500秒停留时间从30度至55度(20)进行全元素扫描。X射线发生器的设定值采用40kV和40mA。比较例B的代表性XRD光谱示于图9中。下表5提供(111)从两个代表性催化剂部分获得的XRD谱中检测到的(一个或多个)相的晶粒尺寸和晶格常数。

[0181] 表5

实施例	FCC 相位 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
[0182]	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
	比较例 C	2	145	3.692	44
	比较例 C	2	146	3.697	45
	比较例 C	2	152	3.691	44
	实施例 9	2	144	3.687	44
	实施例 9	2	146	3.689	45
	实施例 9	2	145	3.688	44
	实施例 9	2	148	3.688	41

[0183] 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(EDS)(以商品名“QUAD X RAY DETECTOR”购自马萨诸塞州比勒利卡的布鲁克公司(Bruker,Billerica,MA))和相关软件(以商品名“Esprit 1.9”购自布鲁克公司),评估催化剂的代表性部分的纳米级结构和组成。对于TEM和EDS分析,用刚破碎的竹夹板从MCTS刮擦晶须以分离一些晶须并将其转移到涂覆有薄碳膜的TEM网格上。样品在TEM以200kV加速电压成像。观察到至少两个不同的样品网格区域。对原始元素图谱进行量化,以考虑光束传播、吸收和荧光,从而产生基于定量重量百分比的元素图谱。比较例B的暗场TEM图像示于图5A中。图5B中示出取自与图5A所示相同区域的一组用于C、Pt、Ni和Ir的EDS元素图谱,它们示出元素空间分布。取自通过EDS检测的催化晶须的整个厚度的比较例B的线性组成分布图在图8A中绘制为元素重量百分比。图8B中示出从图8A中所示的Pt、Ni和Ir重量百分比数据计算为Pt、Ni和Ir摩尔份数的在催化晶须的整个厚度上的线性组成分布。

[0184] 在附加的组成和结构分析之后,将催化剂组装成燃料电池并如实施例1所述评估BOL性能和AST耐久性。在燃料电池测试中评估的催化剂性能和耐久性量度在下表6中提供。图10A中示出在AST(“BOT”)之前和AST(“AST”)之后获取的H₂/空气极化曲线。

[0185] 表6

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

[0187] 比较例C

[0188] 大致如比较例B所述制备和分析比较例C,不同的是在沉积之后将Pt₃Ni₇催化剂脱

合金。将MCTS上的电催化剂放置成与镀金的网状电极接触并安装到定制的实验室电化学脱合金室中。电池的反电极由镀铂钛组成。电池的参考电极为Hg/HgSO₄电极。硫酸水溶液(1M, RT, aq.)为电解质。相对于标准氢电极, 催化剂的电位在0V和1.2V至1.4V之间以50mV/sec的扫描速率循环若干次。在脱合金之后进行XRF的组成分析。

[0189] 载量和组成信息提供于上表4中。在燃料电池测试中评估的催化剂性能和耐久性量度在上表6中提供。通过XRD分析四个代表性部分。比较例C代表性XRD光谱示于图9中。表5提供(111)在通过XRD分析的四个代表性催化剂部分中检测的(一个或多个)相的晶粒尺寸和晶格常数。比较例C的暗场TEM图像示于图6A中;箭头表示纳米级孔明显的区域。图6B中示出取自与图6A所示相同区域的一组用于C、Pt、Ni和Ir的EDS元素图谱,它们示出元素空间分布。图8C中示出通过EDS检测的催化晶须的整个厚度的绘制为元素重量百分比的线性组成分布图。图8D中示出从图8C中所示的Pt、Ni和Ir重量百分比数据计算为Pt、Ni和Ir摩尔份数的在催化晶须的整个厚度上的线性组成分布。图10B中示出在AST (“BOT”)之前和AST (“AST”)之后获取的H₂/空气极化曲线。

[0190] 实施例9

[0191] 如比较例C所述大致制备和分析实施例9,不同的是Ir在脱合金之后沉积到表面上。将脱合金的电催化剂重新加载到溅射沉积系统中,并将单层Ir沉积在表面上,其中面积载量为0.01mg_{Ir}/cm²。

[0192] 载量和组成信息提供于上表4中。在燃料电池测试中评估的催化剂性能和耐久性量度在上表6中提供。通过XRD分析四个代表性部分。实施例9的代表性XRD光谱示于图9中。表5提供(111)在通过XRD分析的四个代表性催化剂部分中检测的(一个或多个)相的晶粒尺寸和晶格常数。实施例9的暗场TEM图像示于图7A中;箭头表示纳米级孔明显的区域。图7B中示出取自与图7A所示相同区域的一组用于C、Pt、Ni和Ir的EDS元素图谱,它们示出元素空间分布。图8E中示出通过EDS检测的催化晶须整个厚度的绘制为元素重量百分比的线性组成分布图。图8F中示出从图8E中所示的Pt、Ni和Ir重量百分比数据计算为Pt、Ni和Ir摩尔份数的在催化晶须的整个厚度上的线性组成分布。图10C中示出在AST (“BOT”)之前和AST (“AST”)之后获取的H₂/空气极化曲线。

[0193] 比较例D

[0194] 大致如比较例A所述制备比较例D,不同的是使用独立的单元素Pt和Ni靶而不是单合金靶,并且随后将催化剂退火。首先将平面等值厚度为约2.3nm的单个Pt层从纯Pt靶(购自俄亥俄州梅菲尔德山庄的Materion公司(Materion, Mayfield Heights, OH)沉积到MCTS上的晶须上。接着,从纯Ni靶(购自Materion公司)沉积平面等值厚度约3.9nm的单个Ni层。重复Pt和Ni沉积过程数次,得到约0.12mg_{Pt}/cm²的面积载量。计算作为靶的单独的Pt和Ni层厚度,以产生组合层的30at.% Pt和70at.% Ni的总组成。从单个单元素Pt和Ni靶沉积的Pt_xNi_y催化剂被称为“多靶”(MT)。

[0195] 沉积后,将电催化剂热退火。将MCTS上的电催化剂置于石英管式炉(以商品名“LINDBERG BLUE M”购自马萨诸塞州沃尔舍姆的热电公司(Thermo Electron Corporation, Waltham, MA))中并在流动的H₂下加热至430℃。在约20分钟的温度升温后,催化剂在上述温度下退火约3小时,然后在约3小时的时间内冷却至室温。冷却至室温后,用氮气吹扫管式炉约15分钟以去除任何残余的H₂,之后将基底上的催化剂从炉中取出。然后将

退火的催化剂制成CCM并如实施例1所述。

[0196] 如实施例1所述分析比较例D。载量和组成信息在下表7中。催化剂性能和耐久性量度在下表8中提供。图11A中示出在AST (“BOT”) 之前和AST (“AST”) 之后获取的H₂/空气极化曲线。

[0197] 表7

[0198]	实施例	PtNi 沉积	Ir 掺入	载量, mg/cm ²			组成, at.%			Pt:Ir 重量比	
				Pt	Ni	Ir	PGM	Pt	Ni		
	比较例 D	MT	无	0.122	0.086	0.000	0.122	30.0	70.0	0.0	无穷大
	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

[0199] 表8

[0200]	实施例	Ir 掺入	Ir 含量 (mg/cm ²)	比面积		ORR 质量活性		H ₂ /空气性能	
				m ² /g _{PGM}	变化%	A/mg _{PGM}	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

[0201] 实施例10

[0202] 大致如比较例D所述制备实施例10, 不同的是也掺入了Ir金属, 并且减小了Pt和Ni载量。首先从纯Pt靶(购自俄亥俄州梅菲尔德山庄的Materion公司(Materion, Mayfield Heights, OH))沉积具有约1.6nm的平面等值厚度的单个Pt层。接着, 从纯Ni靶(购自Materion公司)沉积具有约2.6nm的平面等值厚度的单个Ni层。接着, 从纯Ir靶(购自Materion公司)沉积具有约0.4nm的平面等值厚度的单个Ir层。重复Pt、Ni和Ir沉积过程数次, 得到约0.085mg_{Pt}/cm²的面积载量。然后如比较例D所述将催化剂退火并制成CCM。

[0203] 类似于比较例D分析实施例10。载量和组成信息在上表7中。催化剂性能和耐久性量度在上表8中提供。图11B中示出在AST (“BOT”) 之前和AST (“AST”) 之后获取的H₂/空气极化曲线。

[0204] 实施例11

[0205] 大致如实施例10所述制备实施例11, 不同的是使用比较例C中描述的方法在退火之后对催化剂脱合金。

[0206] 如实施例10所述分析实施例11, 不同的是在脱合金之后未完成XRF组成分析。上表7列出了从实施例10估计的实施例11的Pt和Ni载量以及Pt:Ir重量比。不受理论的约束, 脱合金主要从PtNiIr催化剂中除去Ni, 因此Pt和Ni载量和Pt:Ir重量比与输入材料保持不变(实施例10)。催化剂性能和耐久性量度在上表8中提供。图11C中示出在AST (“BOT”) 之前和AST (“AST”) 之后获取的H₂/空气极化曲线。

[0207] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下, 本公开的可预知的修改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。

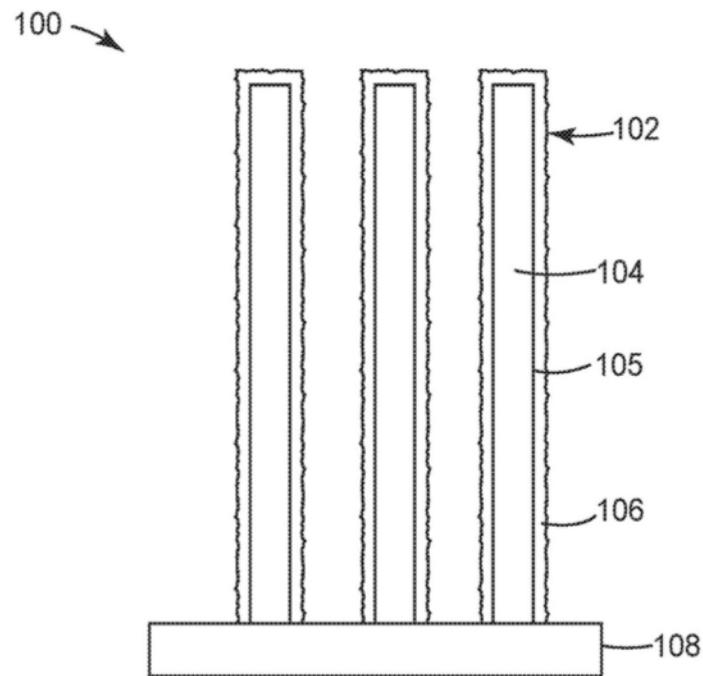


图1

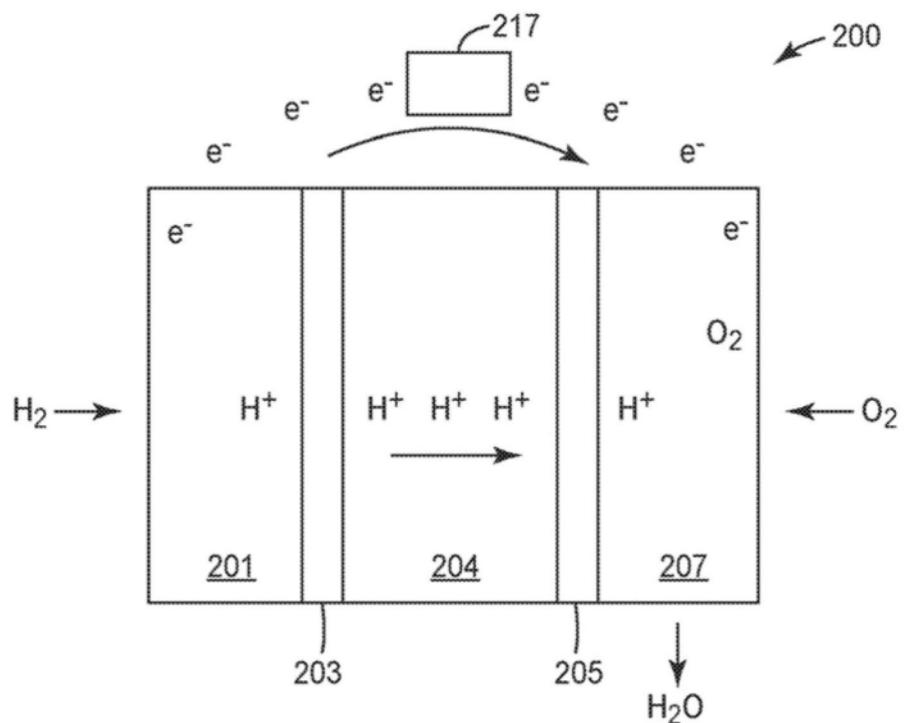


图2

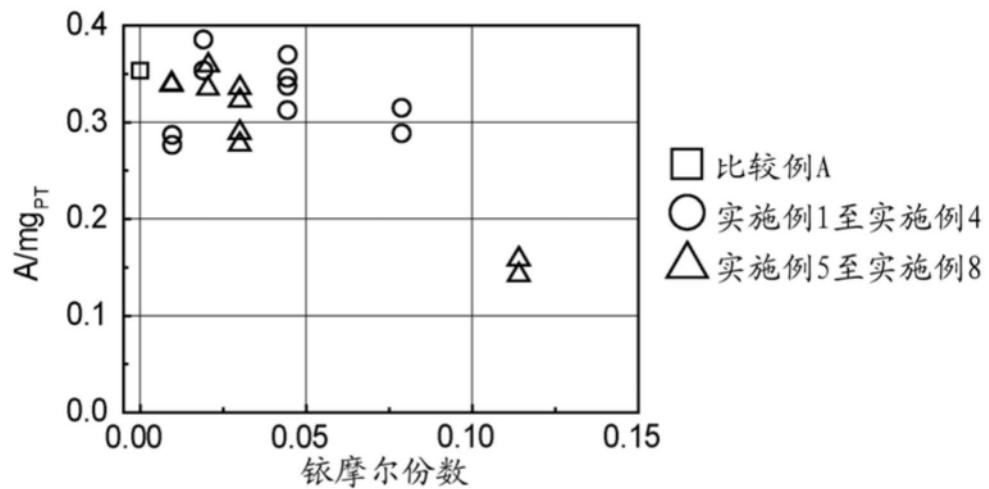


图3A

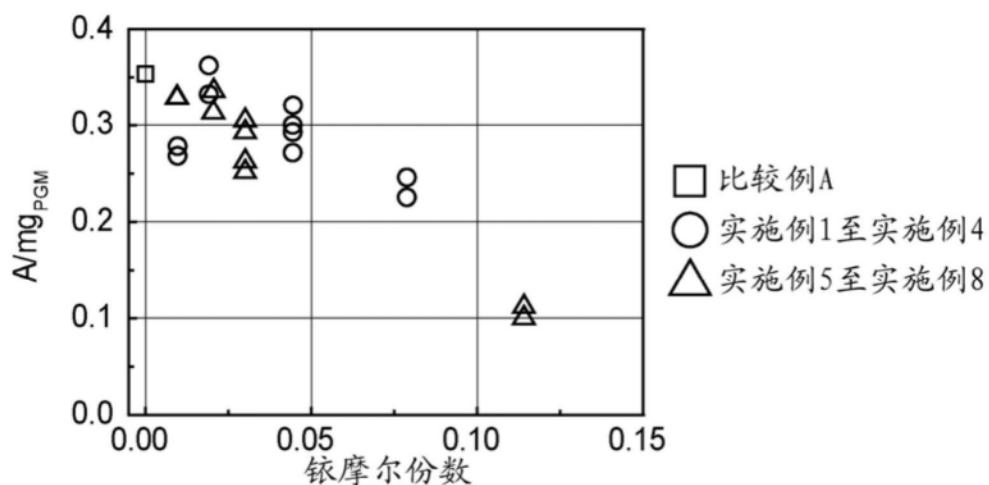


图3B

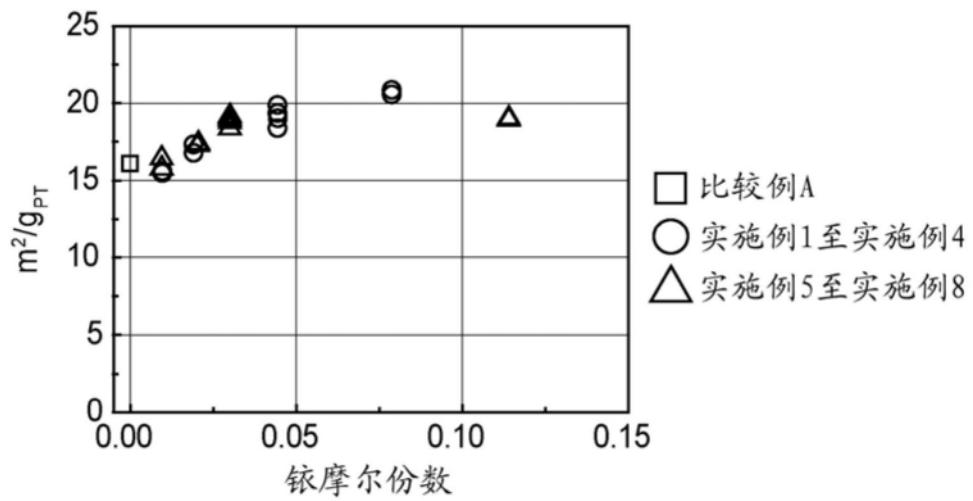


图3C

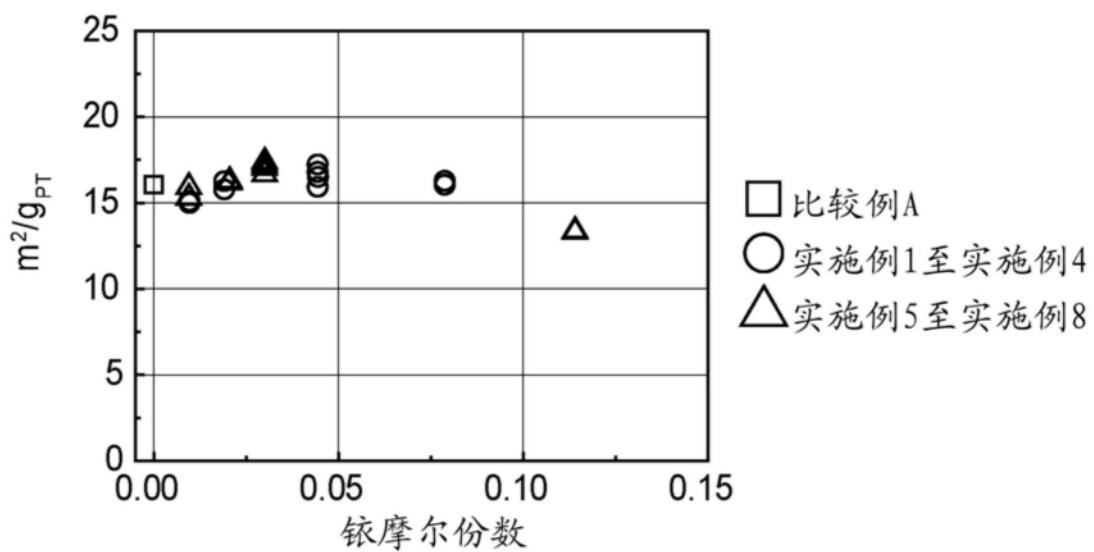


图3D

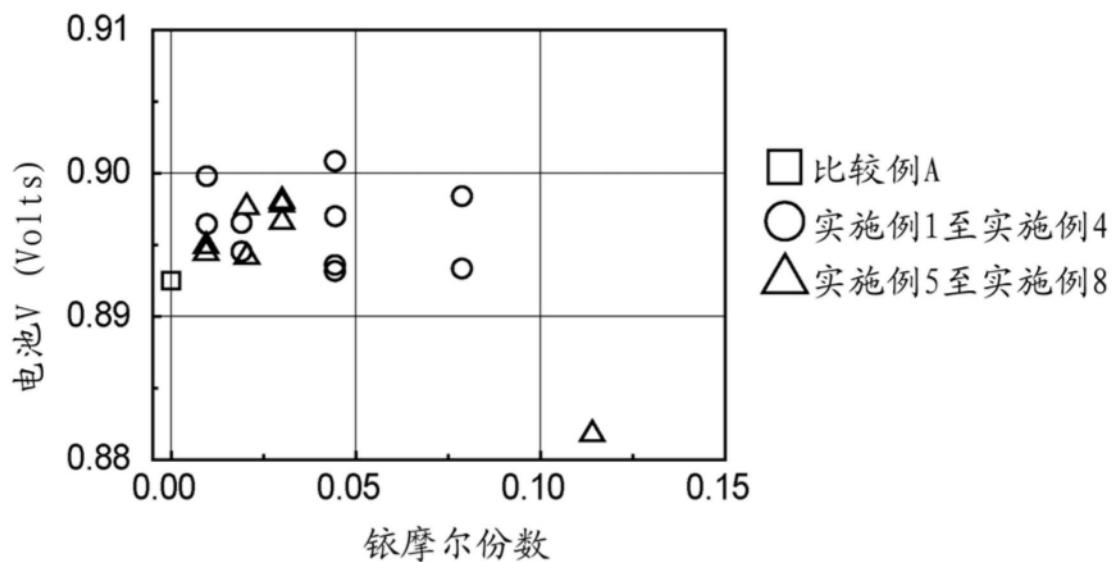


图3E

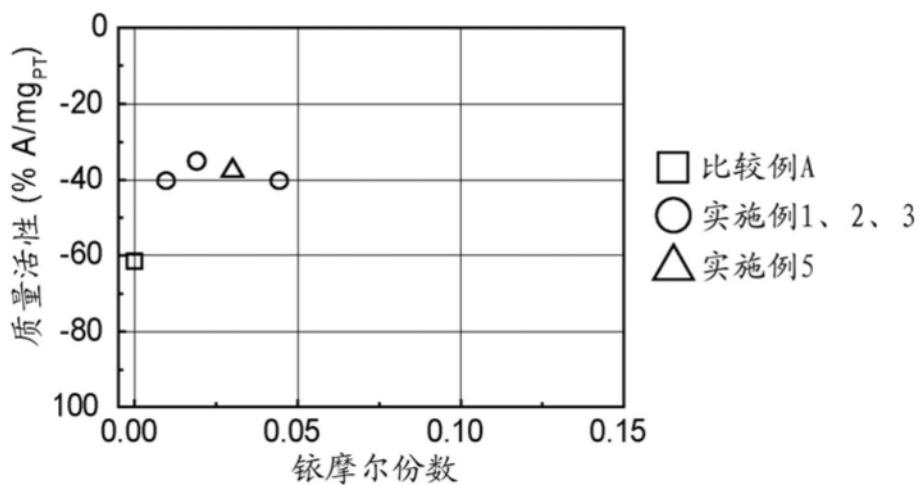


图4A

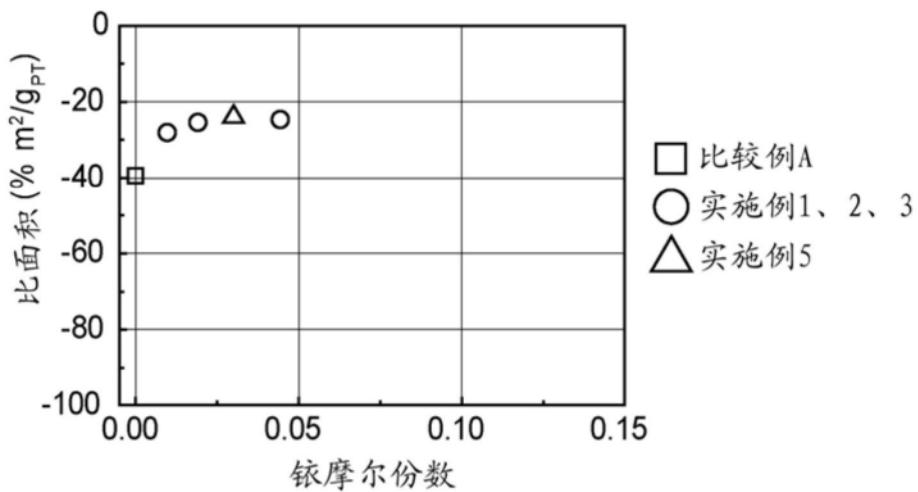


图4B

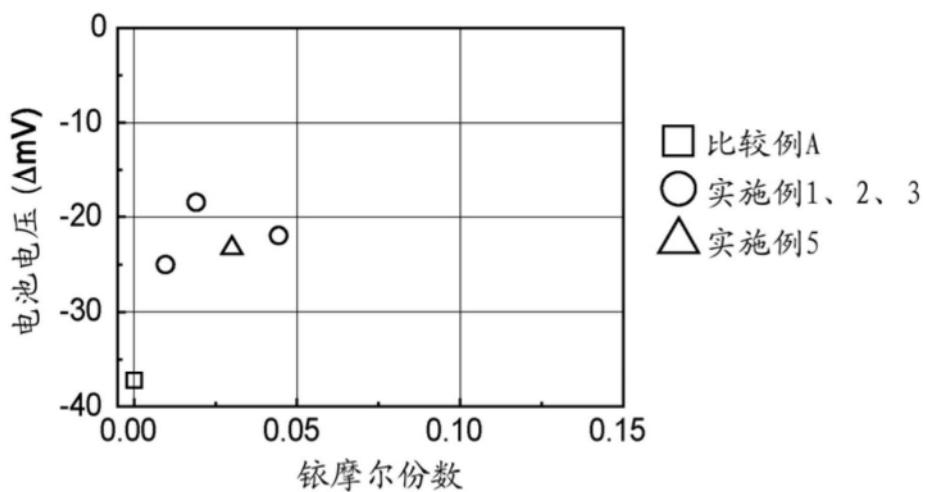


图4C

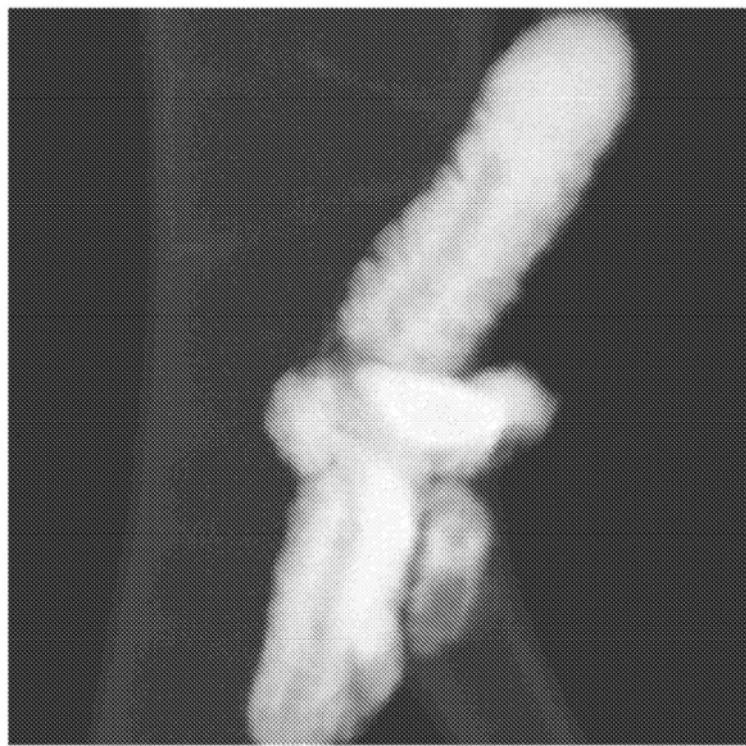


图5A

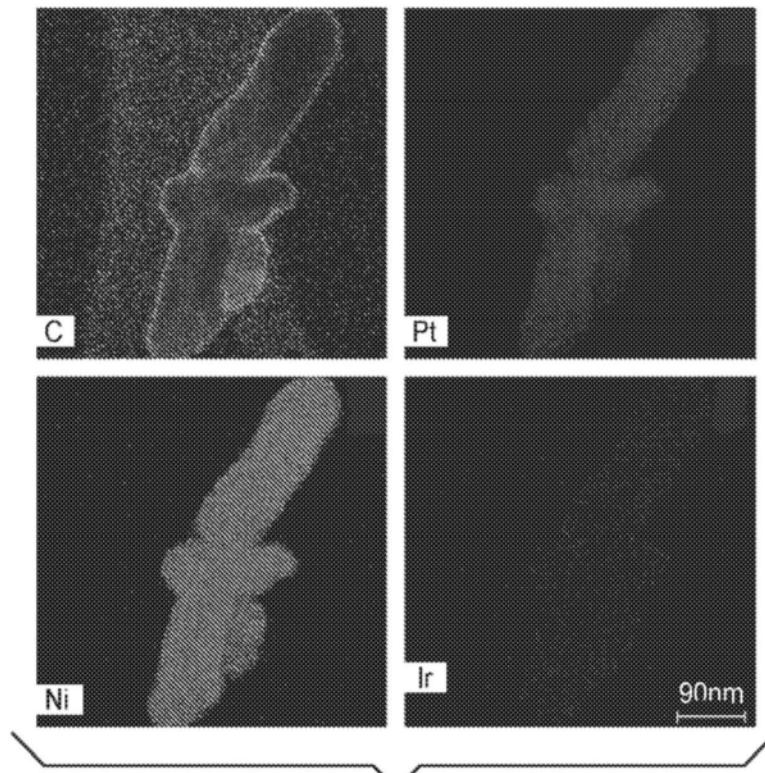


图5B

图5B

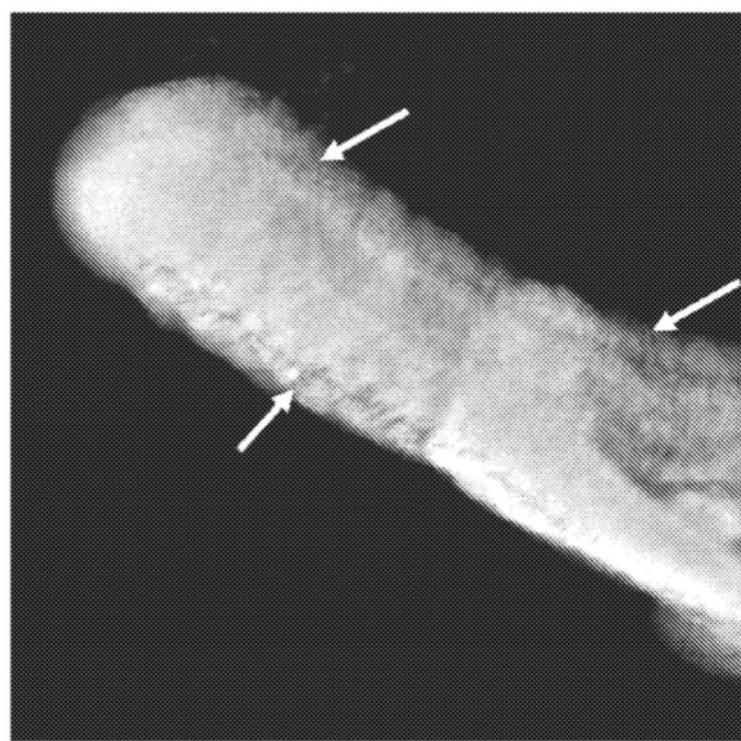


图6A

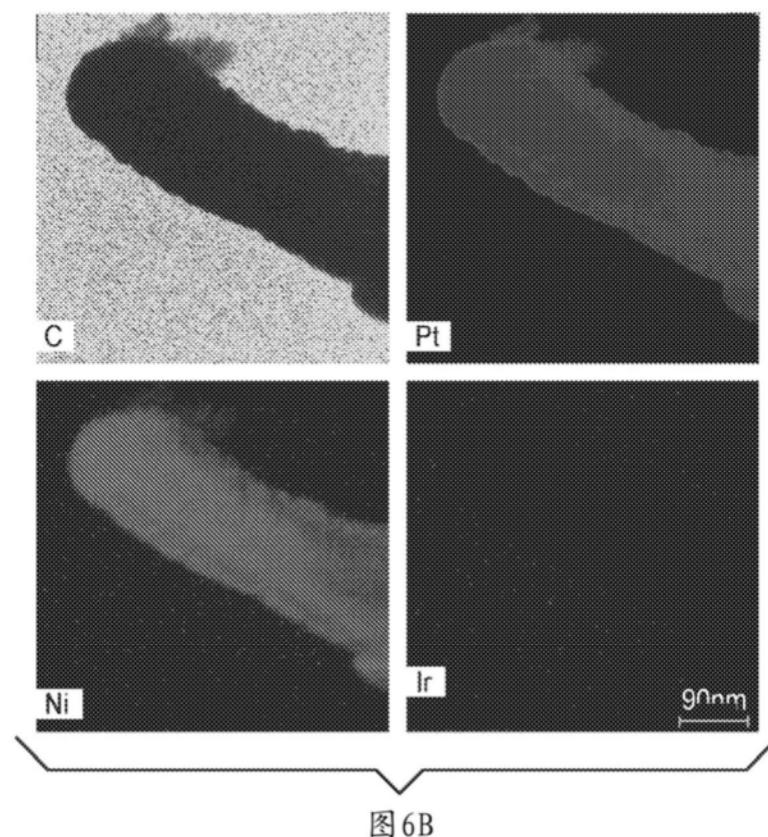


图6B

图6B

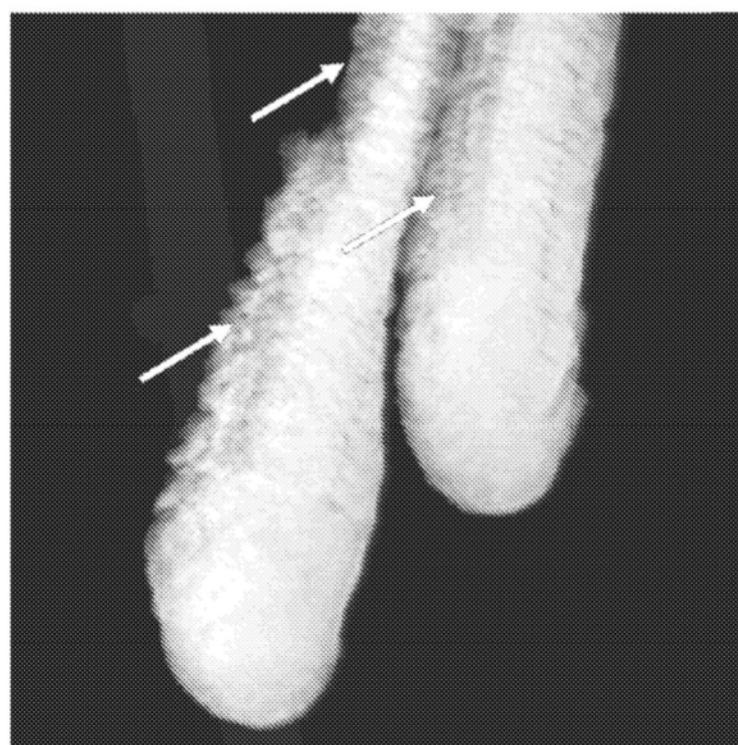


图7A

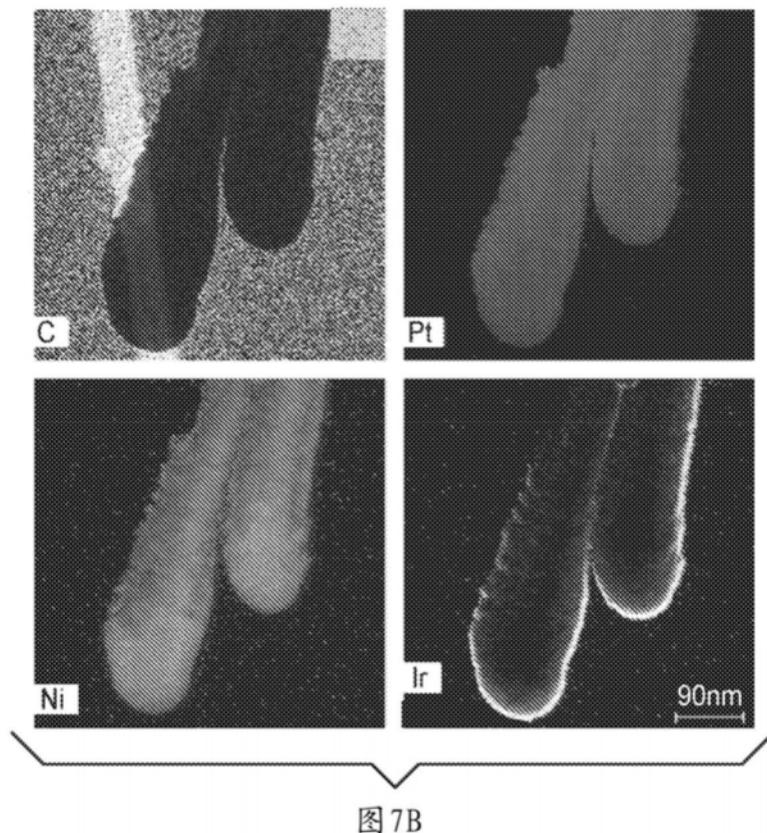


图7B

图7B

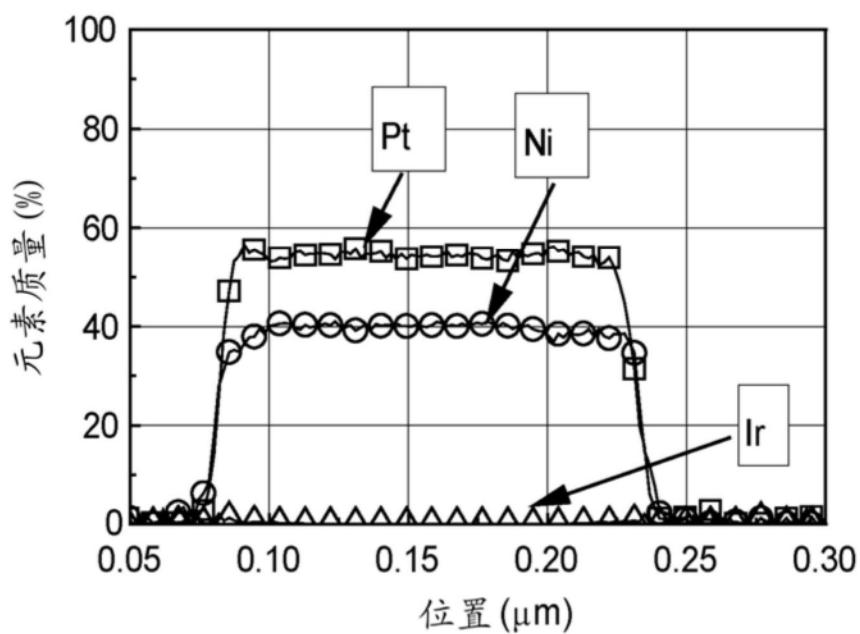


图8A

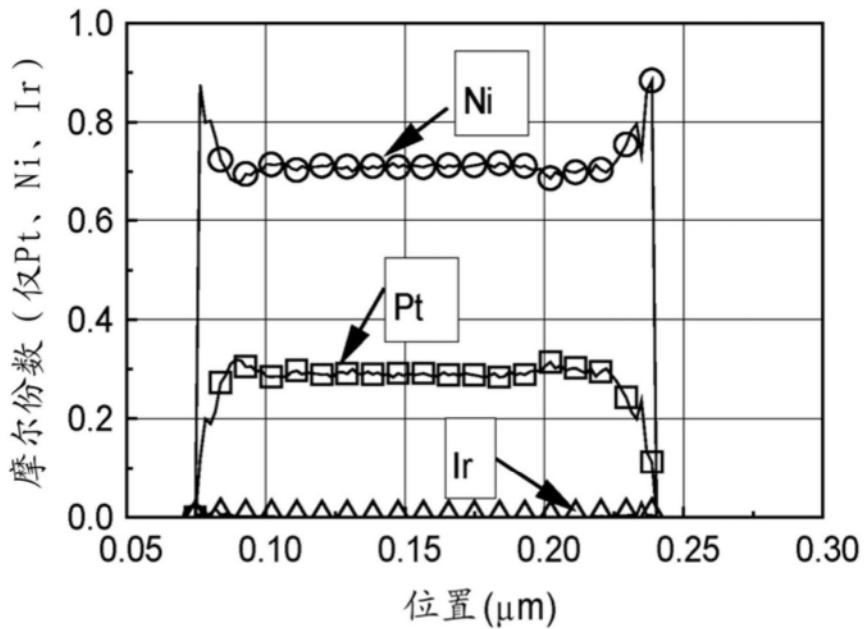


图8B

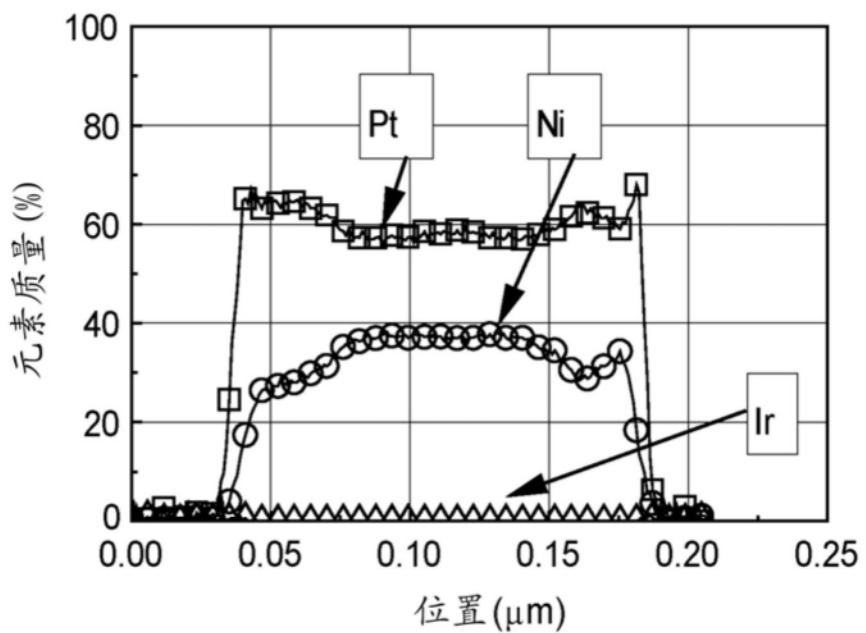


图8C

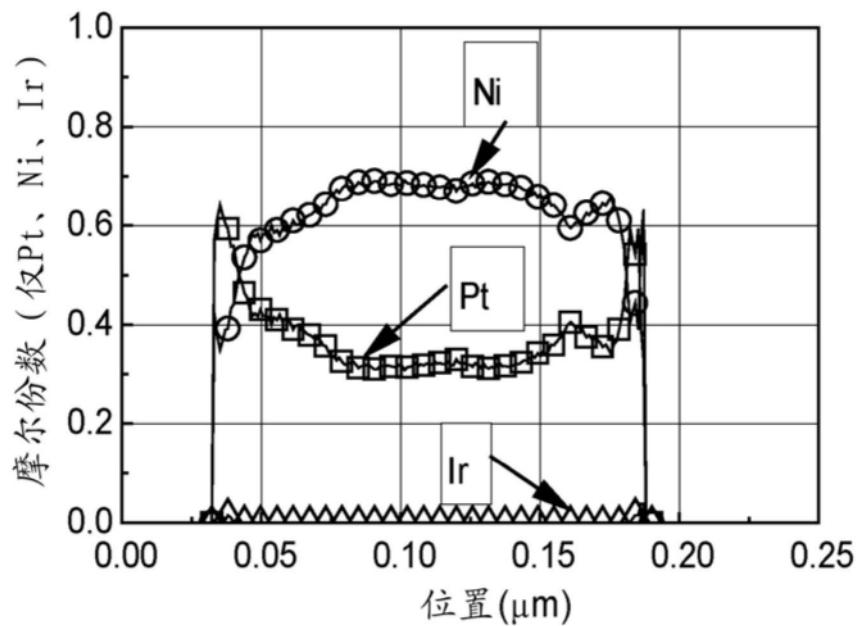


图8D

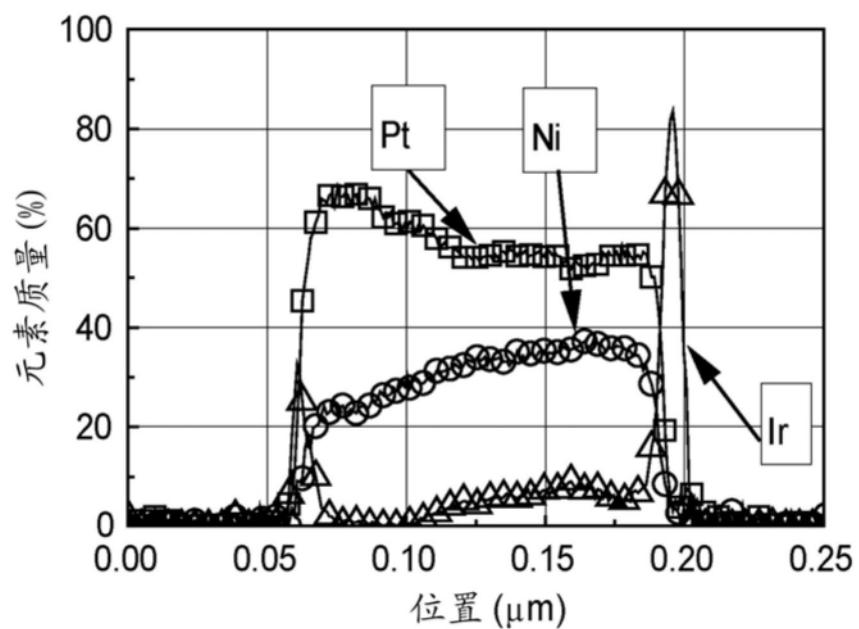


图8E

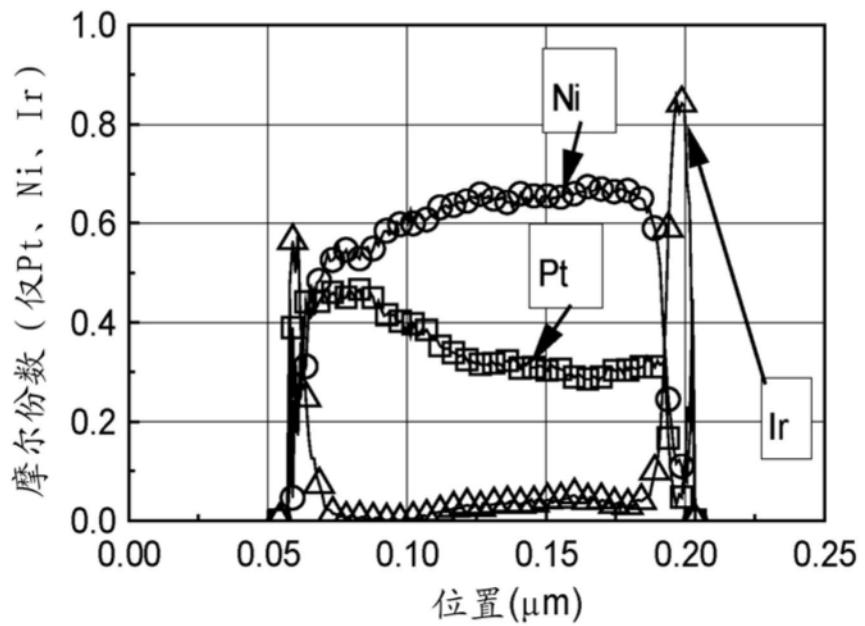


图8F

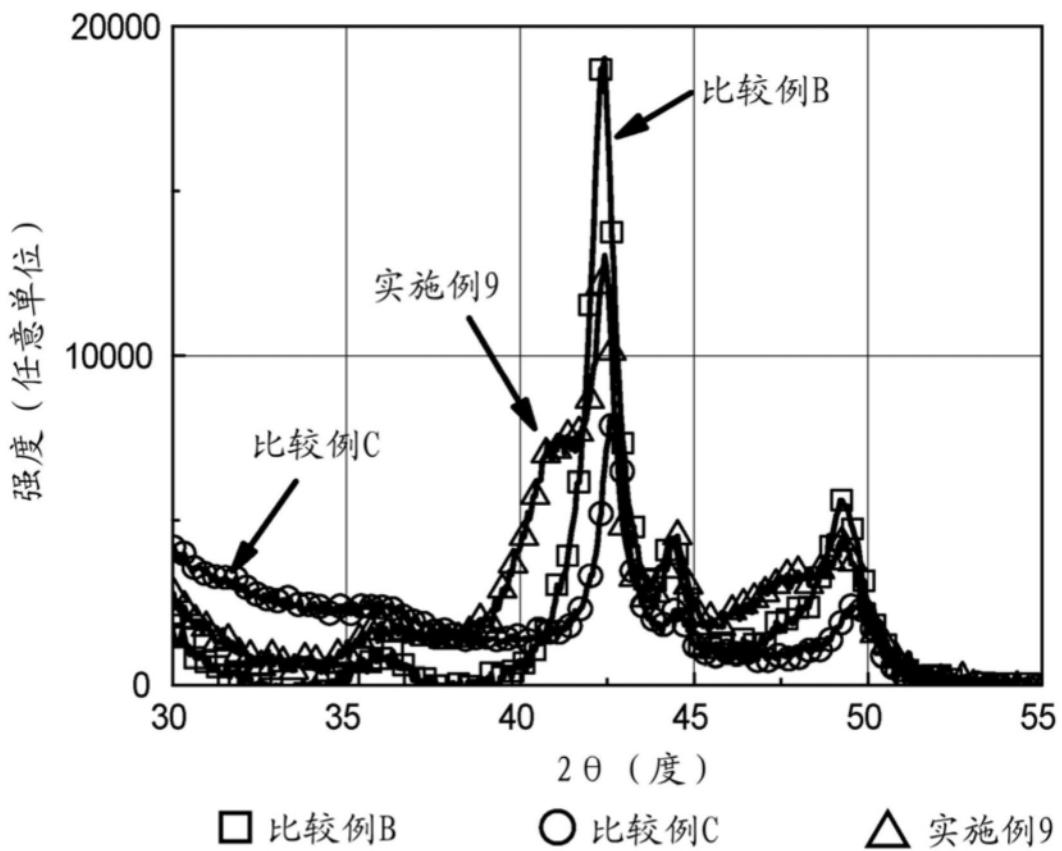


图9

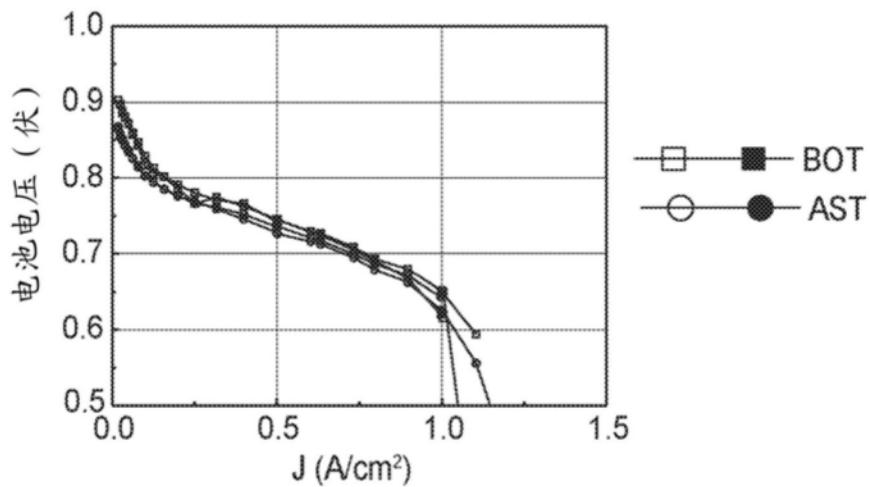


图10A

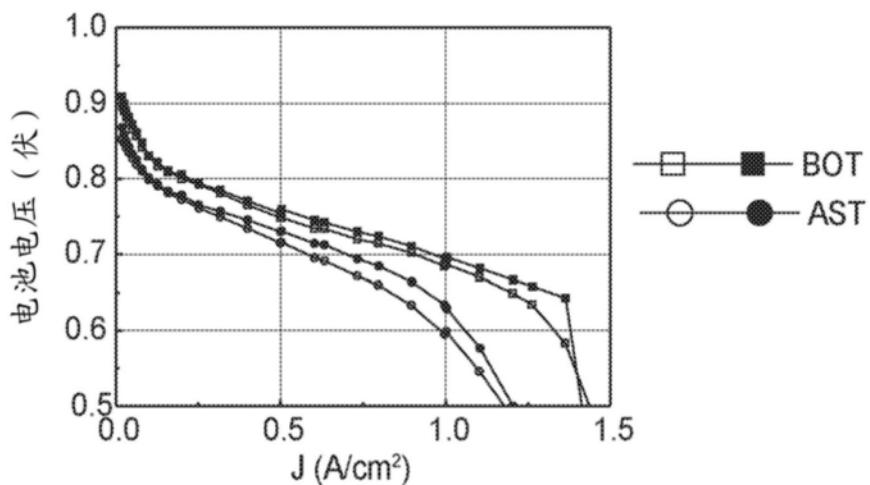


图10B

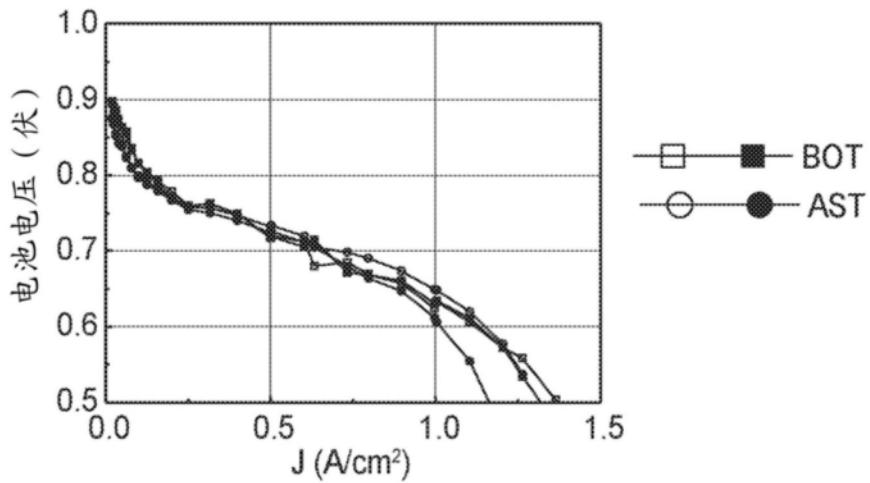


图10C

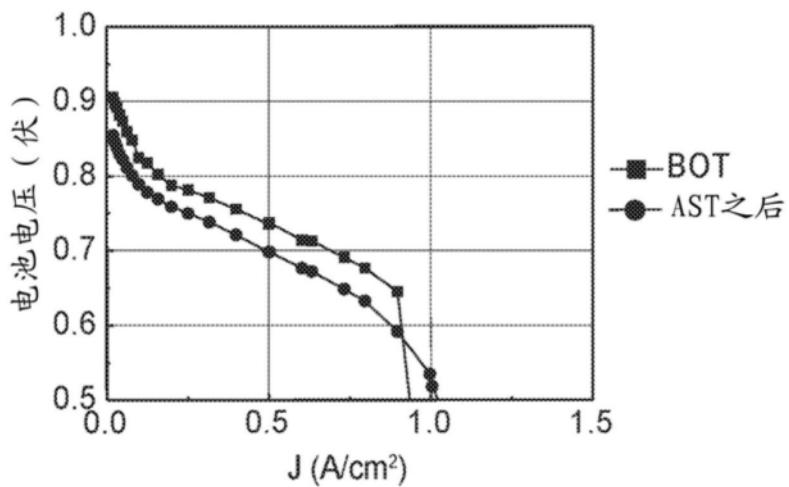


图11A

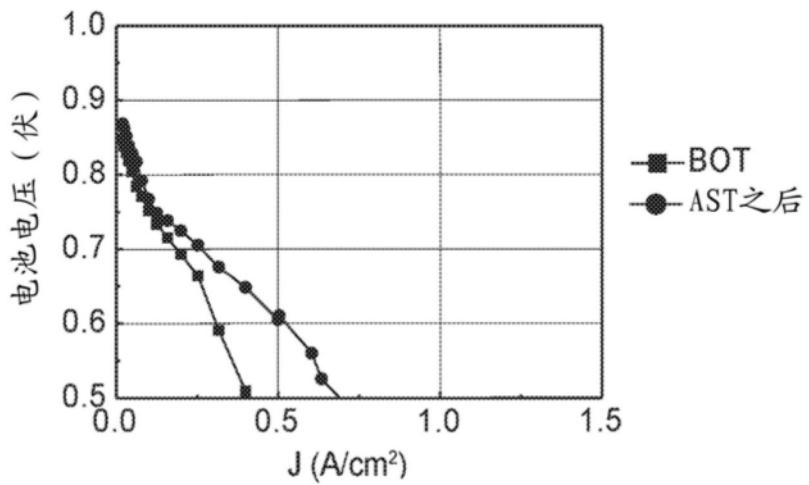


图11B

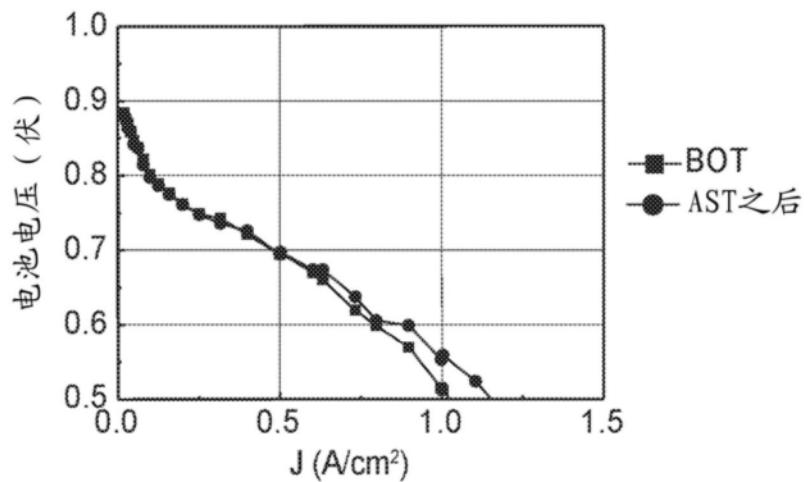


图11C