



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2008107310/07, 01.08.2006**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.08.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
01.08.2005 US 11/193,694

(43) Дата публикации заявки: **10.09.2009** Бюл. № 25

(45) Опубликовано: **27.06.2011** Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 2004/0058224 A1, 25.03.2004. US**
2003/0181321 A1, 25.09.2003. RU 2134313 C1,
10.08.1999. US 5700753 A, 23.12.1997.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **03.03.2008**

(86) Заявка РСТ:
US 2006/029960 (01.08.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/033113 (20.03.2008)

Адрес для переписки:
119034, Москва, Пречистенский пер., 14,
стр.1, 4 этаж, "Гоулингз Интернэшнл Инк.",
В.Н.Дементьеву

(72) Автор(ы):

АДЗИК Радослав Р. (US),
ЖАНГ Жунлианг (US)

(73) Патентообладатель(и):

БРУКХЕЙВЕН САЙЕНС
ЭССОУШИИТС (US)

**(54) ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА, СОДЕРЖАЩИЙ ЕГО
ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к покрытым
золотой оболочкой частицам, применимым в
качестве электрокатализаторов для топливных
элементов. Техническим результатом
изобретения является создание катализаторов,
устойчивых к окислению. Согласно
изобретению катализатор состоит из частиц
металла, покрытых золотом. Частицы состоят
из электрокаталитически активного ядра, по

меньшей мере, частично инкапсулированного
во внешнюю оболочку из золота или сплава
золота. Указанные частицы имеют ядро,
содержащее благородный металл, например из
сплава платины или палладия. Изобретение
относится также к топливным элементам,
содержащим эти электрокатализаторы, и к
способам получения посредством этого
электроэнергии. 4 н. и 43 з.п. ф-лы, 2 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

H01M 4/90 (2006.01)*H01M* 8/00 (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008107310/07, 01.08.2006**(24) Effective date for property rights:
01.08.2006

Priority:

(30) Priority:
01.08.2005 US 11/193,694(43) Application published: **10.09.2009 Bull. 25**(45) Date of publication: **27.06.2011 Bull. 18**(85) Commencement of national phase: **03.03.2008**(86) PCT application:
US 2006/029960 (01.08.2006)(87) PCT publication:
WO 2008/033113 (20.03.2008)

Mail address:

**119034, Moskva, Prechistsenskij per., 14, str.1, 4
ehtazh, "Goulingz Internehshnl Ink.",
V.N.Dement'evu**

(72) Inventor(s):

**ADZIK Radoslav R. (US),
ZhANG Zhunliang (US)**

(73) Proprietor(s):

BRUKKheJVEN SAJENS EhSSOUShITS (US)**(54) ELECTROCATALYST FOR REDUCING OXYGEN, FUEL CELL CONTAINING ELECTROCATALYST AND METHOD OF GENERATING ELECTRICAL ENERGY**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: catalyst consists of metal particles coated with gold. The particles have an electrocatalytically active core which is at least partially encapsulated by an outer shell of gold or gold alloy. Said particles have a core which contains

a noble metal, for example a platinum or palladium alloy. The invention also relates to fuel cells containing said electrocatalysts, and methods of generating electrical energy using said fuel cells.

EFFECT: design of catalysts which are resistant to oxidation.

47 cl, 2 dwg, 2 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к покрытым золотом частицам платины, применимым в качестве электрокатализаторов для топливных элементов, к топливным элементам, содержащим эти электрокатализаторы, и способам получения электроэнергии с их использованием.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

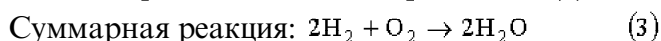
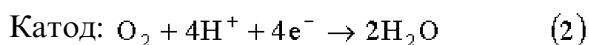
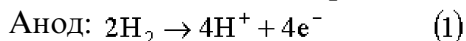
"Топливный элемент" представляет собой устройство, в котором химическая энергия превращается в электрическую энергию. В типичном топливном элементе газообразное горючее, такое как водород, подают на анод (отрицательный электрод), тогда как окислитель, такой как кислород, подают на катод (положительный электрод). Окисление горючего на аноде вызывает отрыв электрона от топлива (водорода) в электропроводящий внешний контур, который соединяет анод и катод. В свою очередь окислитель восстанавливается на катоде, присоединяя электроны, предоставленные окисленным горючим (водородом).

Электрический контур (электрическая цепь) замыкается потоком ионов через электролит, что способствует химическому взаимодействию между электродами. Обычно электролит бывает в виде протонпроводящей полимерной мембраны.

Протонпроводящая мембрана разделяет анодное и катодное пространство, в то же время обеспечивает ток протонов между ними. Общеизвестным примером такой протонпроводящей мембраны является NAFION®.

Хотя топливный элемент имеет компоненты и характеристики, аналогичные компонентам и характеристикам типичной батареи, в некоторых отношениях он от батареи отличается. Батарея представляет собой устройство для хранения энергии, фактическая энергия которого определяется количеством химического реагента, хранящегося внутри самой батареи. Батарея прекращает вырабатывать электрическую энергию, когда израсходуется запас химических реагентов. Напротив, топливный элемент представляет собой устройство для превращения энергии, которое, теоретически, способно вырабатывать электрическую энергию до тех пор, пока на электроды подаются горючее и окислитель.

В водородно-кислородном топливном элементе водород подается на анод, а кислород подается на катод. Молекулы водорода окисляются, образуя протоны и высвобождая электроны во внешний контур. Молекулы кислорода восстанавливаются на катоде с образованием восстановленных кислородных частиц. Протоны проходят через протонпроводящую мембрану в катодное пространство, реагируют с восстановленными кислородными частицами, при этом образуется вода. Реакции в типичном водородно-кислородном топливном элементе представлены ниже:



Во многих системах топливных элементов водородное горючее получают, превращая углеводородное топливо, такое как метан, или окисленное углеводородное топливо, такое как метанол, в водород в процессе, называемом "риформингом". Процесс риформинга обычно включает реакцию такого топлива с водой с одновременной подачей тепла. По этой реакции получают водород. В процессе преобразования получение водорода сопровождается образованием побочных продуктов - диоксида углерода и монооксида углерода.

Другие топливные элементы, известные как "прямые" или "unrefbrmed" (в отсутствие стадии риформинга) топливные элементы, непосредственно окисляют топливо

(горючее) с высоким содержанием водорода. Например, в последнее время стало известно, что низшие первичные спирты, в частности метанол, можно окислять прямым окислением. Вследствие выгоды, которую дает отсутствие (пропуск) стадии риформинга, много усилий затрачено на разработку так называемых топливных элементов "прямого окисления метанола".

Для того чтобы реакции окисления и восстановления протекали в топливном элементе с подходящими скоростями и при нужных потенциалах, требуются электрокатализаторы. Электрокатализаторы представляют собой катализаторы, которые поддерживают (стимулируют) скорости электрохимических реакций и тем самым позволяют топливным элементам работать при более низких потенциалах. Соответственно, в отсутствие электрокатализатора типичная реакция на электроде идет, если вообще идет, только при очень высоких значениях потенциалов. Благодаря высоким каталитическим характеристикам платины платина и ее сплавы предпочтительны в качестве электрокатализаторов на анодах и катодах топливных элементов.

Однако заметным препятствием для серийного производства топливных элементов является недостаточная стабильность платиновых электрокатализаторов на катоде при работе топливного элемента. Обычно при работе топливного элемента катодный потенциал варьируется примерно между 0.5 и 1.1 В. Это изменение катодного потенциала часто вызывается колебаниями мощности, потребляемой устройством, работающим от теплового элемента. Например, в случае автомобиля, работающего от теплового элемента, требуются остановка и пуск.

При повышенных катодных потенциалах, около одного вольта, часть платинового электрокатализатора имеет тенденцию окисляться, тем самым вызывая сопутствующее растворение ионов платины. Ионы платины способны мигрировать, по меньшей мере, до протонпроводящей мембраны. Переход водорода с анода через протонпроводящую мембрану вызывает последующее восстановление ионов платины в наночастицы платины.

Следовательно, платина уходит (истощается) с катода, и в то же время накопление платины на протонпроводящей мембране затрудняет транспорт водорода к катоду. Эти эффекты являются причиной снижения эффективности топливного элемента.

Другой проблемой существующей технологии электрокатализаторов является высокая нагрузка платины в катодах топливных элементов. Так как платина является драгоценным металлом с высокой стоимостью, высокая нагрузка платины оборачивается высокой стоимостью производства. Поэтому делались попытки уменьшить количество платины в электрокатализаторах.

Наночастицы платины изучались в качестве электрокатализаторов. См., например, патенты США 6007934, выданный Auer et al.; и 4031292, выданный Hervet.

Также изучались наночастицы сплава платины с палладием. См., например, патент США No. 6232264; Solla-Gullon, J., et al, "Electrochemical And Electrocatalytic Behaviour Of Platinum-Palladium Nanoparticle Alloys", Electrochem. Commun., 4, 9: 716 (2002); и Holmberg, K., "Surfactant-Templated Nanomaterials Synthesis", J. Colloid Interface Sci., 274: 355 (2004).

Изучались другие композиции платиновых сплавов. Например, в патенте США No. 5759944, выданном Buchanan et al., раскрываются композиции электрокатализаторов из сплавов платины с никелем и платины с никелем и золотом.

Нигде в материалах уровня техники, обсуждавшихся выше, не раскрываются платиновые электрокатализаторы или электрокатализаторы из других благородных

металлов, устойчивые к окислению и растворению под действием топливных элементов. Все еще существует необходимость в новых электрокатализаторах, обладающих такой устойчивостью, особенно потому, что такие электрокатализаторы могли бы способствовать промышленному внедрению топливных элементов.

Настоящее изобретение относится к таким электрокатализаторам.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном варианте изобретение относится к частицам, имеющим ядро из подходящего благородного металла или сплава металла (например, платины), по меньшей мере, частично инкапсулированного во внешнюю оболочку из золота. Эти покрытые золотом частицы применимы, среди прочего, в качестве электрокатализаторов восстановления кислорода в топливных элементах.

Предпочтительно внешняя золотая оболочка имеет атомарную толщину, например атом(ар)ный субмонослой, монослой, бислой, трислой атомов золота или их комбинацию.

В одном варианте изобретения внешняя оболочка состоит исключительно из золота. В другом варианте изобретения внешняя оболочка состоит из золота с одним или более легирующих металлов.

В особенно предпочтительном варианте изобретения атом(ар)ный субмонослой из атомов золота включает атом(ар)ный субмонослой одного или более легирующих металлов с образованием монослоя сплава золота. Один или более легирующих металлов предпочтительно представляют собой один или более переходных металлов. Более предпочтительно один или более легирующих металлов во внешней золотой оболочке выбирают из палладия (Pd), платины (Pt), рутения (Rh), рения (Re), иридия (Ir) и осмия (Os).

Ядро состоит из любого металла или из комбинации металлов, которые обладают электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода. Более предпочтительно ядро состоит из одного или более переходных металлов, обладающих электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода. Более предпочтительно ядро состоит из одного металла или из комбинации благородных металлов, в особенности таких, которые выбирают из платины, палладия, золота, рения, родия, иридия, рутения и осмия.

В одном варианте изобретения ядро состоит из единственного подходящего металла. Например, ядро может состоять из платины, палладия, золота, рения, родия, иридия, рутения или осмия.

В другом варианте изобретения ядро содержит композицию из металлического сплава. Например, ядро может включать сплав, состоящий из двух или трех благородных металлов, например платины, палладия, золота, рения, родия, иридия, рутения и осмия. Ядро может также включать сплав, состоящий из одного или более благородных металлов в сочетании с одним или более металлов, выбранных из переходных металлов первого ряда. Более предпочтительно один или более переходных металлов первого ряда выбирают из никеля (Ni), кобальта (Co), железа (Fe) и меди (Cu); и еще более предпочтительно из никеля, кобальта и железа.

В одном варианте изобретения такое ядро из сплава является гомогенным. В гомогенном ядре один или более легирующих металлов равномерно распределяются в ядре на молекулярном уровне.

В другом варианте изобретения такое ядро из сплава является гетерогенным. В предпочтительном варианте изобретения гетерогенное ядро включает внутреннее субядро, которое, по меньшей мере, частично инкапсулировано во внешнюю

субоболочку. Состав внутреннего субъядра отличается от состава внешней субоболочки. Внешняя субоболочка связана с внешней оболочкой из золота или золотого сплава. Между внутренним субъядром и внешней субоболочкой может находиться любое число дополнительных субоболочек.

В одном варианте изобретения внутреннее субъядро и внешняя субоболочка, независимо, состоят из одного или более металлов, выбранных из платины, палладия, золота, рения, родия, иридия, рутения и осмия. Например, ядро может включать платиновое субъядро, инкапсулированное во внешнюю оболочку из палладия, рения, родия, иридия или рутения; палладиевое субъядро, инкапсулированное во внешнюю оболочку из платины, рения, родия, иридия или рутения; золотое субъядро, инкапсулированное во внешнюю оболочку из платины, палладия, рения, родия, иридия или рутения; и т.д.

В другом варианте изобретения внутреннее субъядро состоит из одного или более металлов, выбранных из переходных металлов первого ряда и более предпочтительно из железа, кобальта, никеля и меди. Это внутреннее субъядро, по меньшей мере, частично инкапсулировано во внешнюю субоболочку, состоящую из одного или более благородных металлов и более предпочтительно из одного или более металлов, выбранных из платины, палладия, золота, рения, родия, иридия, рутения и осмия.

В предпочтительном варианте изобретения внешняя субоболочка в таком гетерогенном ядре имеет атомарную толщину. Например, внешняя субоболочка может представлять собой атом(ар)ный субмонослой, монослой, бислой, трислой или их комбинацию.

При применении в качестве электрокатализаторов топливных элементов покрытые золотой оболочкой частицы предпочтительно являются наночастицами. Предпочтительно минимальный размер наночастиц составляет около 3 нанометров, а максимальный размер составляет около 10 нанометров. Наиболее предпочтительно размер наночастиц составляет около 5 нанометров.

Частицы могут иметь любую подходящую форму. Например, частицы могут быть в виде порошка или же в виде суспензии или дисперсии в жидкой фазе.

В другом варианте изобретение относится к каталитической композиции, которая включает покрытые золотой оболочкой частицы по описанию выше. В предпочтительном варианте изобретения частицы с золотой оболочкой связаны с подложкой (носителем). В других вариантах изобретения покрытые золотой оболочкой частицы катализатора не связаны с подложкой (носителем).

Подложка (носитель) может представлять собой любую подходящую подложку (носитель). Например, носитель может являться углеродным носителем, оксидом алюминия, оксидом кремния, оксидом кремния-алюминия, оксидом титана, оксидом циркония, карбонатом кальция, сульфатом бария, цеолитом, глинистым цементом и т.п.

Другой вариант изобретения относится к композициям электрокатализаторов. В композициях электрокатализаторов частицы с золотой оболочкой предпочтительно связаны с электропроводной подложкой (носителем). В другом варианте изобретения электрокатализатор находится на подходящем электроде, например, на восстанавливающем кислород катоде.

Некоторые электропроводные подложки (носители) включают любую электропроводную углеродную подложку, например сажу, графитизированный уголь, графит и активированный уголь.

В другом варианте изобретение относится к способу восстановления газообразного

кислорода. В одном варианте изобретения способ использует частицы по описанию выше на подходящем электроде для восстановления газообразного кислорода. Частицы могут быть без подложки или могут быть связаны с подложкой при восстановлении газообразного кислорода.

В другом варианте изобретение относится к топливному элементу. В топливном элементе катод - восстановитель кислорода содержит покрытые золотой оболочкой частицы, связанные с электропроводной подложкой (носителем). Топливный элемент содержит другие элементы, типичные для топливного элемента, например анод, ионпроводящий электролит и электрический контакт между анодом и катодом. Более предпочтительно ионпроводящий электролит является протонпроводящим электролитом и еще более предпочтительно твердым протонпроводящим электролитом, таким как протонпроводящая мембрана.

В способе получения электроэнергии восстанавливающий кислород катод топливного элемента контактирует с окислителем, таким как кислород, тогда как анод топливного элемента контактирует с источником горючего. Некоторые рассматриваемые источники горючего включают, например, газообразный водород и спирты. Некоторые примеры подходящих спиртов включают метанол и этанол.

Примеры других топлив включают метан, бензин, муравьиную кислоту, диметиловый эфир и этиленгликоль. Топливо может быть нериформируемое или риформируемое.

Результатом настоящего изобретения является то, что платину в электрокатализаторах восстановления кислорода в топливных элементах можно предохранить (защитить) от окисления и растворения, тем самым сохраняя эффективность таких топливных элементов. Изобретение также предусматривает возможность обеспечить такую защиту при снижении нагрузки платиной и повышении каталитической активности в реакции восстановления кислорода.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фигура 1. Сравнение активности покрытых золотой оболочкой платиновых частиц электрокатализаторов на угле ($\text{Au}_{\text{ML}}/\text{Pt}/\text{C}$, где ML = монослой) в реакции восстановления кислорода при 1600 оборотов/мин до и после 10000 циклов от 0.7 до 0.9 вольт при частоте колебаний 10 мВ/с.

Фигура 2. Сравнение окисления покрытых золотой оболочкой платиновых частиц электрокатализаторов на угле ($\text{Au}_{\text{ML}}/\text{Pt}/\text{C}$, где ML = монослой) до и после 10000 циклов от 0.7 до 0.9 вольт при частоте колебаний 10 мВ/с.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном аспекте изобретение относится к покрытым золотой оболочкой частицам, обладающим электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода. Покрытые золотой оболочкой частицы содержат ядро из металла, которое, по меньшей мере, частично инкапсулировано во внешнюю оболочку из золота или золотого сплава.

В предпочтительном варианте изобретения внешняя оболочка из золота покрывает или инкапсулирует всю поверхность металлического ядра. В другом варианте изобретения внешняя золотая оболочка покрывает часть металлического ядра, т.е. частично инкапсулирует ядро из металла. Например, внешняя оболочка из золота может характеризоваться как взаимосвязанные золотые островки с некоторыми областями, в которых толщина слоя является моноатомной, двухатомной или трехатомной.

Предпочтительно, по меньшей мере, часть атомов золота на внешней оболочке находится в нульвалентном состоянии окисления, тогда как остальные атомы золота

имеют заряд. Более предпочтительно основная часть атомов золота, а еще более предпочтительно все атомы золота находятся в нульвалентном состоянии окисления.

Золотая внешняя оболочка может быть любой подходящей толщины.

Предпочтительно золотая внешняя оболочка является тонкой атомарной оболочкой.

5 Толщина такой тонкой атомарной внешней оболочки из золота составляет, например, до нескольких слоев атомов золота. Более предпочтительно толщина такой тонкой атомарной внешней оболочки из золота составляет слой атомов золота субмоноатомной, двухатомной или трехатомной толщины или их комбинаций.

10 Золотая внешняя оболочка моноатомной толщины, т.е. атомный монослой, является единственным слоем плотноупакованных атомов золота. Можно сказать, что показатель упаковки (атомов) поверхности в атомном монослое равен 1.

Золотая внешняя оболочка субмоноатомной толщины, т.е. атомный субмонослой, представляет собой слой атомов золота с меньшей плотностью, чем атомный монослой (т.е. не плотноупакованный). Следовательно, можно сказать, что показатель упаковки (атомов) поверхности в атомном субмонослое ниже 1. Например, показатель упаковки (атомов) поверхности 0.5 указывает на половину плотности атомов золота по сравнению с золотым атомным монослоем.

20 Золотая внешняя оболочка двухатомной толщины представляет собой атомный бислой (толщиной в два атома) атомов золота. Соответственно, слой трехатомной толщины представляет собой атомный трислой (толщиной в три атома) атомов золота.

В одном варианте изобретения внешняя оболочка состоит исключительно из золота, например из золота, не содержащего одного или более легирующих металлов. Например, атомный субмонослой, монослой, бислой, трислой или слой золота большей толщины может состоять исключительно из атомов золота.

В одном варианте изобретения внешняя оболочка состоит из золота, содержащего один или более легирующих металлов. Например, внешняя оболочка может представлять собой атомный субмонослой, монослой, бислой, трислой или слой большей толщины, состоящий из золота и одного или более других легирующих металлов.

В предпочтительном варианте изобретения монослой из золотого сплава состоит из субмонослоя из золота в комбинации с субмонослоем из одного или более подходящих металлов. Один или более других металлов (т.е. легирующих металлов) в таком монослое золотого сплава предпочтительно устойчивы к потенциалам окисления и к коррелирующей среде топливного элемента. Легирующие металлы можно выбирать, например, из металлов главной группы, переходных и редкоземельных (т.е. лантанидов и актинидов). Также применимы окисленные формы легирующих металлов.

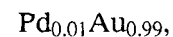
Предпочтительно один или более легирующих металлов во внешней оболочке из золотого сплава выбирают из второго ряда (4d) и третьего ряда (5d) переходных металлов. Более предпочтительно один или более легирующих металлов представляет собой переходный металл, являющийся благородным, и более предпочтительно один или более металлов, выбранных из палладия (Pd), платины (Pt), родия (Rh), иридия (Ir), рутения (Ru), осмия (Os), рения (Re), серебра (Ag) и кадмия (Cd). Еще более предпочтительно один или более легирующих металлов выбирают из палладия, платины, родия, иридия, рутения, осмия и рения.

50 Золотой сплав внешней оболочки может иметь любой подходящий молекулярный состав. Например, золотой сплав внешней оболочки может быть бинарным сплавом, соответствующим формуле M_xAu_{1-x} (1), где M обозначает любой легирующий металл

или комбинацию подходящих легирующих металлов по описанию выше.

В Формуле (1) x обозначает любую подходящую величину менее 1. Например, в одном варианте изобретения x имеет минимальное значение около 0.01, 0.05, 0.1 или 0.2. В другом варианте изобретения x имеет максимальное значение около 0.99, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4 или 0.3. В другом варианте изобретения x имеет значение в пределах подходящего интервала и предпочтительно в интервале приведенных минимальных и максимальных значений.

Некоторые классы композиций золотых бинарных сплавов, пригодные для внешней оболочки, можно представить формулами Pd_xAu_{1-x} , Pt_xAu_{1-x} , Re_xAu_{1-x} , Rh_xAu_{1-x} , Ir_xAu_{1-x} , Ru_xAu_{1-x} и Os_xAu_{1-x} , где x имеет значение по определению выше. Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов золота включают



$Pd_{0.1}Au_{0.9}$, $Pd_{0.2}Au_{0.8}$, $Pd_{0.3}Au_{0.7}$, $Pd_{0.4}Au_{0.6}$, $Pd_{0.5}Au_{0.5}$, $Pd_{0.6}Au_{0.4}$, $Pd_{0.7}Au_{0.3}$, $Pd_{0.8}Au_{0.2}$, $Pd_{0.9}Au_{0.1}$, $Pd_{0.95}Au_{0.05}$, $Pt_{0.01}Au_{0.99}$, $Pt_{0.1}Au_{0.9}$, $Pt_{0.2}Au_{0.8}$, $Pt_{0.3}Au_{0.7}$, $Pt_{0.5}Au_{0.5}$, $Pt_{0.7}Au_{0.3}$, $Pt_{0.8}Au_{0.2}$, $Pt_{0.9}Au_{0.1}$, $Pt_{0.95}Au_{0.05}$, $Re_{0.1}Au_{0.9}$, $Re_{0.2}Au_{0.8}$, $Re_{0.3}Au_{0.7}$, $Re_{0.4}Au_{0.6}$, $Re_{0.5}Au_{0.5}$, $Re_{0.6}Au_{0.4}$, $Re_{0.7}Au_{0.3}$, $Re_{0.8}Au_{0.2}$, $Re_{0.9}Au_{0.1}$, $Rh_{0.1}Au_{0.9}$, $Rh_{0.2}Au_{0.8}$, $Rh_{0.3}Au_{0.7}$, $Rh_{0.5}Au_{0.5}$, $Rh_{0.7}Au_{0.3}$, $Rh_{0.8}Au_{0.2}$, $Rh_{0.9}Au_{0.1}$, $Ir_{0.1}Au_{0.9}$, $Ir_{0.2}Au_{0.8}$, $Ir_{0.3}Au_{0.7}$, $Ir_{0.5}Au_{0.5}$, $Ir_{0.7}Au_{0.3}$, $Ir_{0.8}Au_{0.2}$, $Ir_{0.9}Au_{0.1}$, $Ru_{0.1}Au_{0.9}$, $Ru_{0.2}Au_{0.8}$, $Ru_{0.3}Au_{0.7}$, $Ru_{0.5}Au_{0.5}$, $Ru_{0.7}Au_{0.3}$, $Ru_{0.8}Au_{0.2}$, $Ru_{0.9}Au_{0.1}$, $Os_{0.2}Au_{0.8}$, $Os_{0.5}Au_{0.5}$ и $Os_{0.8}Au_{0.2}$.

Кроме того, золотой сплав внешней оболочки может быть тройным сплавом. Такой тройной сплав может иметь состав, соответствующий формуле $M_xN_yAu_{1-x-y}$ (2), где M и N , независимо, обозначают любой из применимых легирующих металлов по описанию выше, а x и y , независимо, имеют любое подходящее значение, так чтобы сумма x и y была меньше 1. Предпочтительно значения x и y , независимо, находятся в примерном интервале 0.01-0.99 и более предпочтительно в примерном интервале 0.1-0.9.

Некоторые классы композиций тройных сплавов золота, пригодные для золотой внешней оболочки, могут быть представлены формулами

$Pt_xPd_yAu_{1-x-y}$, $Pt_xRe_yAu_{1-x-y}$, $Pt_xRh_yAu_{1-x-y}$, $Pt_xIr_yAu_{1-x-y}$, $Pt_xRu_yAu_{1-x-y}$, $Pt_xOs_yAu_{1-x-y}$, $Pd_xRe_yAu_{1-x-y}$, $Pd_xRh_yAu_{1-x-y}$, $Pd_xIr_yAu_{1-x-y}$, $Pd_xRu_yAu_{1-x-y}$, $Pd_xOs_yAu_{1-x-y}$, $Ir_xRh_yAu_{1-x-y}$, $Ir_xRu_yAu_{1-x-y}$, $Ir_xOs_yAu_{1-x-y}$, $Ir_xRe_yAu_{1-x-y}$, $Rh_xRu_yAu_{1-x-y}$, $Rh_xOs_yAu_{1-x-y}$, $Rh_xRe_yAu_{1-x-y}$, $Os_xRu_yAu_{1-x-y}$, $Re_xRu_yAu_{1-x-y}$ и $Re_xOs_yAu_{1-x-y}$.

Кроме того, золотой сплав внешней оболочки может быть четверным или более многокомпонентным сплавом. Четверной сплав может иметь состав, соответствующий формуле $M_xN_yT_zAu_{1-x-y-z}$ (3). В формуле (3) M , N и T , независимо, обозначают любой из применимых легирующих металлов по описанию выше, а x , y и z , независимо, имеют любое подходящее значение, так чтобы сумма x , y и z была меньше 1.

Некоторые классы композиций четверных сплавов золота, пригодные для золотой внешней оболочки, могут быть представлены формулами



$\text{Pt}_x\text{Rh}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Pt}_x\text{Ir}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Pt}_x\text{Os}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Pd}_x\text{Rh}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$,
 $\text{Pd}_x\text{Ir}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Pd}_x\text{Ru}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Pd}_x\text{Os}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$,
 $\text{Ir}_x\text{Os}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Rh}_x\text{Ru}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Rh}_x\text{Os}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Os}_x\text{Ru}_y\text{Re}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$,
 $\text{Pt}_x\text{Pd}_y\text{Rh}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Pt}_x\text{Pd}_y\text{Ir}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Pd}_x\text{Rh}_y\text{Ir}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Pd}_x\text{Ir}_y\text{Ru}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$, $\text{Pd}_x\text{Rh}_y\text{Ru}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$
 и $\text{Rh}_x\text{Ir}_y\text{Ru}_z\text{Au}_{1-x-y-z}$.

Один или более легирующих металлов во внешней золотой оболочке могут дать определенные преимущества, такие как повышение или модификация каталитической активности. Например, некоторые металлы, в частности некоторые переходные металлы (например, Rh, Ir, Ru и Re) обладают способностью адсорбировать гидроксильные группы (ОН). Известно, что гидроксильные группы ингибируют каталитическую активность платины в реакции восстановления кислорода.

Такие металлы, адсорбирующие гидроксильную группу, в случае их присутствия во внешней оболочке, имеют тенденцию превращаться в соответствующий оксид при обычных потенциалах окисления работающих топливных элементов. Например, внешняя оболочка может включать оксид рения, родия, рутения, иридия, тантала, ниобия, титана, циркония, молибдена или их комбинаций. Оксиды этих металлов можно изобразить, например, в виде ReO_v , RhO_v , RuO_v , IrO_v , TaO_v , NbO_v , TiO_v , ZrO_v , MoO_v или OsO_v , где индекс v обозначает соответствующее общее или конкретное число в стехиометрическом или нестехиометрическом соотношении.

Ядро покрытых золотой оболочкой частиц состоит из одного или более металлов, обладающих электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода. Более предпочтительно ядро состоит из одного или более переходных металлов, обладающих такой активностью.

Еще более предпочтительно, ядро представляет собой ядро, содержащее благородный металл. Такое ядро содержит одно или более металлов благородной природы (т.е. благородных металлов). Некоторые примеры металлов благородной природы включают палладий, платину, родий, иридий, рутений, осмий, рений, серебро и кадмий.

Ядро может состоять исключительно из одного или более благородных металлов. Или же ядро может включать один или более благородных металлов в виде некоторой части от общего состава ядра. Например, ядро может состоять из одного или более благородных металлов в комбинации с одним или более неблагородных металлов.

Предпочтительно, по меньшей мере, преобладающая часть атомов металлов в ядре находится в нульвалентном состоянии. В некоторых вариантах изобретения какая-то часть, предпочтительно весьма малая часть, атомов ядра находится в состоянии окисления.

Некоторые примеры особенно предпочтительных металлов для ядра включают палладий, платину, родий, иридий, рутений, осмий, рений и их комбинацию. Золото может присутствовать в ядре только в комбинации с одними или более других металлов. Например, золото может быть в ядре в виде сплава, например бинарного, тройного, четверного или более многокомпонентного сплава.

В одном варианте изобретения ядро состоит из единственного подходящего металла, например благородного металла. Например, ядро может состоять либо из платины, палладия, рения, родия, иридия, рутения, либо из осмия.

В другом варианте изобретения ядро состоит из сплава, т.е. комбинации двух или более металлов. Предпочтительно, по меньшей мере, один из металлов имеет

благородную природу. Композиция сплава в ядре может являться композицией бинарного, тройного, четверного и более многокомпонентного сплава.

Такое ядро из сплава может, например, состоять из двух или более благородных металлов. Благородные металлы предпочтительно выбирают из платины, палладия, золота, рения, родия, иридия, рутения и осмия. Сплав благородных металлов может быть бинарным, тройным, четверным и более многокомпонентным сплавом.

Количество каждого благородного металла в таком ядре из сплава благородных металлов может представлять собой любое подходящее количество. Например, благородные металлы могут присутствовать в минимальном количестве около 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 30 или 40 мольных процентов или в максимальном количестве около 50, 60, 70, 80, 90, 95, 99, 99.5 или 99.8 мольных процентов. Каждый металл может присутствовать в количестве в любом подходящем интервале и, в особенности, в любом подходящем интервале, являющемся комбинацией приведенного минимального и максимального содержания в мольных процентах.

Бинарные и более многокомпонентные композиции сплавов, содержащие два или более благородных металлов, можно представить формулой $M^1_x M^{2}_{1-x}$, где M^1 и M^2 , каждый независимо, обозначают один из или комбинацию благородных металлов.

Более предпочтительно M^1 и M^2 , каждый, обозначают один из или комбинацию благородных металлов, выбранных из платины, палладия, золота, рения, родия, иридия, рутения и осмия. Индекс x представляет собой любую подходящую величину и более предпочтительно любую подходящую величину в интервале 0.01-0.99.

Некоторые более конкретные примеры композиций бинарных и более многокомпонентных сплавов благородных металлов, пригодных для ядра, включают сплавы, имеющие примерный молярный состав

$M^{1}_{0.05}M^{2}_{0.95}$, $M^{1}_{0.1}M^{2}_{0.9}$, $M^{1}_{0.2}M^{2}_{0.8}$, $M^{1}_{0.3}M^{2}_{0.7}$, $M^{1}_{0.33}M^{2}_{0.67}$, (т.е. $M^1M^2_2$), $M^{1}_{0.4}M^{2}_{0.6}$, $M^{1}_{0.5}M^{2}_{0.5}$ (т.е. M^1M^2), $M^{1}_{0.6}M^{2}_{0.4}$, $M^{1}_{0.66}M^{2}_{0.33}$ (т.е. $M^1_2M^2$), $M^{1}_{0.7}M^{2}_{0.3}$, $M^{1}_{0.75}M^{2}_{0.25}$ (т.е. $M^1_3M^2$), $M^{1}_{0.8}M^{2}_{0.2}$ (т.е. $M^1_4M^2_2$), $M^{1}_{0.9}M^{2}_{0.1}$, $M^{1}_{0.95}M^{2}_{0.05}$ и $M^{1}_{0.99}M^{2}_{0.01}$,

где M^1 и M^2 обозначают один или комбинацию металлов, выбранных из благородных металлов и более предпочтительно выбранных из платины, палладия, золота, рения, родия, иридия, рутения и осмия.

Некоторые примеры классов композиций бинарных сплавов благородных металлов, пригодных для ядра, включают композиции платина-палладий, платина-рений, платина-родий, платина-рутений, платина-иридий, платина-осмий, платина-золото, палладий-рений, палладий-родий, палладий-рутений, палладий-иридий, палладий-осмий, палладий-золото, рений-рутений, рений-родий, рений-осмий, рений-иридий, рений-золото, родий-иридий, родий-рутений, родий-осмий, родий-золото, рутений-иридий, золото-рутений, золото-осмий, осмий-иридий и осмий-рутений.

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов платина-палладий, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $Pt_{0.2}Pd_{0.8}$, $Pt_{0.3}Pd_{0.7}$, $Pt_{0.33}Pd_{0.67}$ (т.е. $PtPd_2$), $Pt_{0.4}Pd_{0.6}$, $Pt_{0.5}Pd_{0.5}$ (т.е. $PtPd$), $Pt_{0.6}Pd_{0.4}$, $Pt_{0.66}Pd_{0.33}$ (т.е. Pt_2Pd), $Pt_{0.7}Pd_{0.3}$, $Pt_{0.75}Pd_{0.25}$ (т.е. Pt_3Pd) и $Pt_{0.8}Pd_{0.2}$ (т.е. Pt_4Pd).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов платина-рений, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $Pt_{0.2}Re_{0.8}$, $Pt_{0.3}Re_{0.7}$, $Pt_{0.33}Re_{0.67}$ (т.е. $PtRe_2$), $Pt_{0.4}Re_{0.6}$, $Pt_{0.5}Re_{0.5}$ (т.е. $PtRe$), $Pt_{0.6}Re_{0.4}$, $Pt_{0.66}Re_{0.33}$ (т.е. Pt_2Re), $Pt_{0.7}Re_{0.3}$, $Pt_{0.75}Re_{0.25}$ (т.е. Pt_3Re) и $Pt_{0.8}Re_{0.2}$ (т.е. Pt_4Re).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов платина-родий, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $Pt_{0.2}Rh_{0.8}$, $Pt_{0.3}Rh_{0.7}$, $Pt_{0.33}Rh_{0.67}$ (т.е. $PtRh_2$), $Pt_{0.4}Rh_{0.6}$, $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ (т.е. $PtRh$), $Pt_{0.6}Rh_{0.4}$, $Pt_{0.66}Rh_{0.33}$ (т.е. Pt_2Rh), $Pt_{0.7}Rh_{0.3}$, $Pt_{0.75}Rh_{0.25}$ (т.е. Pt_3Rh) и $Pt_{0.8}Rh_{0.2}$ (т.е. Pt_4Rh).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов платина-иридий, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $Pt_{0.2}Ir_{0.8}$, $Pt_{0.3}Ir_{0.7}$, $Pt_{0.33}Ir_{0.67}$ (т.е. $PtIr_2$), $Pt_{0.4}Ir_{0.6}$, $Pt_{0.5}Ir_{0.5}$ (т.е. $PtIr$), $Pt_{0.6}Ir_{0.4}$, $Pt_{0.66}Ir_{0.33}$ (т.е. Pt_2Ir), $Pt_{0.7}Ir_{0.3}$, $Pt_{0.75}Ir_{0.25}$ (т.е. Pt_3Ir) и $Pt_{0.8}Ir_{0.2}$ (т.е. Pt_4Ir).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов платина-рутений, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $Pt_{0.2}Ru_{0.8}$, $Pt_{0.3}Ru_{0.7}$, $Pt_{0.33}Ru_{0.67}$ (т.е. $PtRu_2$), $Pt_{0.4}Ru_{0.6}$, $Pt_{0.5}Ru_{0.5}$ (т.е. $PtRu$), $Pt_{0.6}Ru_{0.4}$, $Pt_{0.66}Ru_{0.33}$ (т.е. Pt_2Ru), $Pt_{0.7}Ru_{0.3}$, $Pt_{0.75}Ru_{0.25}$ (т.е. Pt_3Ru) и $Pt_{0.8}Ru_{0.2}$ (т.е. Pt_4Ru).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов платина-золото, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $Pt_{0.2}Au_{0.8}$, $Pt_{0.3}Au_{0.7}$, $Pt_{0.33}Au_{0.67}$ (т.е. $PtAu_2$), $Pt_{0.4}Au_{0.6}$, $Pt_{0.5}Au_{0.5}$ (т.е. $PtAu$), $Pt_{0.6}Au_{0.4}$, $Pt_{0.66}Au_{0.33}$ (т.е. Pt_2Au), $Pt_{0.7}Au_{0.3}$, $Pt_{0.75}Au_{0.25}$ (т.е. Pt_3Au) и $Pt_{0.8}Au_{0.2}$ (т.е. Pt_4Au).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов палладий-рений, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $Pd_{0.2}Re_{0.8}$, $Pd_{0.3}Re_{0.7}$, $Pd_{0.33}Re_{0.67}$ (т.е. $PdRe_2$), $Pd_{0.4}Re_{0.6}$, $Pd_{0.5}Re_{0.5}$ (т.е. $PdRe$), $Pd_{0.6}Re_{0.4}$, $Pd_{0.66}Re_{0.33}$ (т.е. Pd_2Re), $Pd_{0.7}Re_{0.3}$, $Pd_{0.75}Re_{0.25}$ (т.е. Pd_3Re) и $Pd_{0.8}Re_{0.2}$ (т.е. Pd_4Re).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов палладий-родий, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $Pd_{0.2}Rh_{0.8}$, $Pd_{0.3}Rh_{0.7}$, $Pd_{0.33}Rh_{0.67}$ (т.е. $PdRh_2$), $Pd_{0.4}Rh_{0.6}$, $Pd_{0.5}Rh_{0.5}$ (т.е. $PdRh$), $Pd_{0.6}Rh_{0.4}$, $Pd_{0.66}Rh_{0.33}$ (т.е. Pd_2Rh), $Pd_{0.7}Rh_{0.3}$, $Pd_{0.75}Rh_{0.25}$ (т.е. Pd_3Rh) и $Pd_{0.8}Rh_{0.2}$ (т.е. Pd_4Rh).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов палладий-иридий, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $\text{Pd}_{0.2}\text{Ir}_{0.8}$, $\text{Pd}_{0.3}\text{Ir}_{0.7}$, $\text{Pd}_{0.33}\text{Ir}_{0.67}$ (т.е. PdIr_2), $\text{Pd}_{0.4}\text{Ir}_{0.6}$, $\text{Pd}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$ (т.е. PdIr), $\text{Pd}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}$, $\text{Pd}_{0.66}\text{Ir}_{0.33}$ (т.е. Pd_2Ir), $\text{Pd}_{0.7}\text{Ir}_{0.3}$, $\text{Pd}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}$ (т.е. Pd_3Ir) и $\text{Pd}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ (т.е. Pd_4Ir).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов палладий-рутений, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $\text{Pd}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}$, $\text{Pd}_{0.3}\text{Ru}_{0.7}$, $\text{Pd}_{0.33}\text{Ru}_{0.67}$ (т.е. PdRu_2), $\text{Pd}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}$, $\text{Pd}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$ (т.е. PdRu), $\text{Pd}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, $\text{Pd}_{0.66}\text{Ru}_{0.33}$ (т.е. Pd_2Ru), $\text{Pd}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}$, $\text{Pd}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}$ (т.е. Pd_3Ru) и $\text{Pd}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}$ (т.е. Pd_4Ru).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов палладий-золото, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $\text{Pd}_{0.2}\text{Au}_{0.8}$, $\text{Pd}_{0.3}\text{Au}_{0.7}$, $\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.67}$ (т.е. PdAu_2), $\text{Pd}_{0.4}\text{Au}_{0.6}$, $\text{Pd}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ (т.е. PdAu), $\text{Pd}_{0.6}\text{Au}_{0.4}$, $\text{Pd}_{0.66}\text{Au}_{0.33}$ (т.е. Pd_2Au), $\text{Pd}_{0.7}\text{Au}_{0.3}$, $\text{Pd}_{0.75}\text{Au}_{0.25}$ (т.е. Pd_3Au) и $\text{Pd}_{0.8}\text{Au}_{0.2}$ (т.е. Pd_4Au).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов рений-родий, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $\text{Re}_{0.2}\text{Rh}_{0.8}$, $\text{Re}_{0.3}\text{Rh}_{0.7}$, $\text{Re}_{0.33}\text{Rh}_{0.67}$ (т.е. ReRh_2), $\text{Re}_{0.4}\text{Rh}_{0.6}$, $\text{Re}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ (т.е. ReRh), $\text{Re}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$, $\text{Re}_{0.66}\text{Rh}_{0.33}$ (т.е. Re_2Rh), $\text{Re}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$, $\text{Re}_{0.75}\text{Rh}_{0.25}$ (т.е. Re_3Rh) и $\text{Re}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}$ (т.е. Re_4Rh).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов рений-иридий, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $\text{Re}_{0.2}\text{Ir}_{0.8}$, $\text{Re}_{0.3}\text{Ir}_{0.7}$, $\text{Re}_{0.33}\text{Ir}_{0.67}$ (т.е. ReIr_2), $\text{Re}_{0.4}\text{Ir}_{0.6}$, $\text{Re}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$ (т.е. ReIr), $\text{Re}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}$, $\text{Re}_{0.66}\text{Ir}_{0.33}$ (т.е. Re_2Ir), $\text{Re}_{0.7}\text{Ir}_{0.3}$, $\text{Re}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}$ (т.е. Re_3Ir) и $\text{Re}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ (т.е. Re_4Ir).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов рений-рутений, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $\text{Re}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}$, $\text{Re}_{0.3}\text{Ru}_{0.7}$, $\text{Re}_{0.33}\text{Ru}_{0.67}$ (т.е. ReRu_2), $\text{Re}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}$, $\text{Re}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$ (т.е. ReRu), $\text{Re}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, $\text{Re}_{0.66}\text{Ru}_{0.33}$ (т.е. Re_2Ru), $\text{Re}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}$, $\text{Re}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}$ (т.е. Re_3Ru) и $\text{Re}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}$ (т.е. Re_4Ru).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов рений-золото, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $\text{Re}_{0.2}\text{Au}_{0.8}$, $\text{Re}_{0.3}\text{Au}_{0.7}$, $\text{Re}_{0.33}\text{Au}_{0.67}$ (т.е. ReAu_2), $\text{Re}_{0.4}\text{Au}_{0.6}$, $\text{Re}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ (т.е. ReAu), $\text{Re}_{0.6}\text{Au}_{0.4}$, $\text{Re}_{0.66}\text{Au}_{0.33}$ (т.е. Re_2Au), $\text{Re}_{0.7}\text{Au}_{0.3}$, $\text{Re}_{0.75}\text{Au}_{0.25}$ (т.е. Re_3Au) и $\text{Re}_{0.8}\text{Au}_{0.2}$ (т.е. Re_4Au).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов родий-иридий, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $\text{Rh}_{0.2}\text{Ir}_{0.8}$, $\text{Rh}_{0.3}\text{Ir}_{0.7}$, $\text{Rh}_{0.33}\text{Ir}_{0.67}$ (т.е. RhIr_2), $\text{Rh}_{0.4}\text{Ir}_{0.6}$, $\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$ (т.е. RhIr), $\text{Rh}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}$, $\text{Rh}_{0.66}\text{Ir}_{0.33}$ (т.е. Rh_2Ir), $\text{Rh}_{0.7}\text{Ir}_{0.3}$, $\text{Rh}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}$ (т.е. Rh_3Ir) и $\text{Rh}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ (т.е. Rh_4Ir).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов родий-рутений, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $\text{Rh}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}$, $\text{Rh}_{0.3}\text{Ru}_{0.7}$,

$Rh_{0,33}Ru_{0,67}$ (т.е. $RhRu_2$), $Rh_{0,4}Ru_{0,6}$, $Rh_{0,5}Ru_{0,5}$ (т.е. $RhRu$), $Rh_{0,6}Ru_{0,4}$, $Rh_{0,66}Ru_{0,33}$ (т.е. Rh_2Ru), $Rh_{0,7}Ru_{0,3}$, $Rh_{0,75}Ru_{0,25}$ (т.е. Rh_3Ru) и $Rh_{0,8}Ru_{0,2}$ (т.е. Rh_4Ru).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов родий- золото, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $Rh_{0,2}Au_{0,8}$, $Rh_{0,3}Au_{0,7}$, $Rh_{0,33}Au_{0,67}$ (т.е. $RhAu_2$), $Rh_{0,4}Au_{0,6}$, $Rh_{0,5}Au_{0,5}$ (т.е. $RhAu$), $Rh_{0,6}Au_{0,4}$, $Rh_{0,66}Au_{0,33}$ (т.е. Rh_2Au), $Rh_{0,7}Au_{0,3}$, $Rh_{0,75}Au_{0,25}$ (т.е. Rh_3Au) и $Rh_{0,8}Au_{0,2}$ (т.е. Rh_4Au).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов иридий- рутений, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $Ir_{0,2}Ru_{0,8}$, $Ir_{0,3}Ru_{0,7}$, $Ir_{0,33}Ru_{0,67}$ (т.е. $IrRu_2$), $Ir_{0,4}Ru_{0,6}$, $Ir_{0,5}Ru_{0,5}$ (т.е. $IrRu$), $Ir_{0,6}Ru_{0,4}$, $Ir_{0,66}Ru_{0,33}$ (т.е. Ir_2Ru), $Ir_{0,7}Ru_{0,3}$, $Ir_{0,75}Ru_{0,25}$ (т.е. Ir_3Ru) и $Ir_{0,8}Ru_{0,2}$ (т.е. Ir_4Ru).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов иридий- золото, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $Ir_{0,2}Au_{0,8}$, $Ir_{0,3}Au_{0,7}$, $Ir_{0,33}Au_{0,67}$ (т.е. $IrAu_2$), $Ir_{0,4}Au_{0,6}$, $Ir_{0,5}Au_{0,5}$ (т.е. $IrAu$), $Ir_{0,6}Au_{0,4}$, $Ir_{0,66}Au_{0,33}$ (т.е. Ir_2Au), $Ir_{0,7}Au_{0,3}$, $Ir_{0,75}Au_{0,25}$ (т.е. Ir_3Au) и $Ir_{0,8}Au_{0,2}$ (т.е. Ir_4Au).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов золото - рутений, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $Au_{0,2}Ru_{0,8}$, $Au_{0,3}Ru_{0,7}$, $Au_{0,33}Ru_{0,67}$ (т.е. $AuRu_2$), $Au_{0,4}Ru_{0,6}$, $Au_{0,5}Ru_{0,5}$ (т.е. $AuRu$), $Au_{0,6}Ru_{0,4}$, $Au_{0,66}Ru_{0,33}$ (т.е. Au_2Ru), $Au_{0,7}Ru_{0,3}$, $Au_{0,75}Ru_{0,25}$ (т.е. Au_3Ru) и $Au_{0,8}Ru_{0,2}$ (т.е. Au_4Ru).

Некоторые конкретные примеры композиций бинарных сплавов золото - осмий, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции $Au_{0,2}Os_{0,8}$, $Au_{0,3}Os_{0,7}$, $Au_{0,33}Os_{0,67}$ (т.е. $AuOs_2$), $Au_{0,4}Os_{0,6}$, $Au_{0,5}Os_{0,5}$ (т.е. $AuOs$), $Au_{0,6}Os_{0,4}$, $Au_{0,66}Os_{0,33}$ (т.е. Au_2Os), $Au_{0,7}Os_{0,3}$, $Au_{0,75}Os_{0,25}$ (т.е. Au_3Os) и $Au_{0,8}Os_{0,2}$ (т.е. Au_4Os).

Композиции тройных и более многокомпонентных сплавов, содержащие три или более благородных металлов, можно представить формулой $M^1_x M^2_x M^3_{1-x-y}$, где M^1 , M^2 и M^3 , каждый независимо, обозначают один из или комбинацию благородных металлов. Индексы x и y представляют собой любую подходящую величину, так чтобы сумма x и y была меньше 1, например, в интервале 0.01- 0.99.

Некоторые примеры композиций тройных и более многокомпонентных сплавов благородных металлов, пригодных для ядра, включают сплавы, имеющие примерный молярный состав

$M^1_{0,01}M^2_{0,01}M^3_{0,98}$, $M^1_{0,02}M^2_{0,03}M^3_{0,95}$, $M^1_{0,05}M^2_{0,05}M^3_{0,9}$, $M^1_{0,1}M^2_{0,1}M^3_{0,8}$, $M^1_{0,2}M^2_{0,1}M^3_{0,7}$, $M^1_{0,2}M^2_{0,2}M^3_{0,6}$, $M^1_{0,1}M^2_{0,3}M^3_{0,6}$, $M^1_{0,2}M^2_{0,3}M^3_{0,5}$, $M^1_{0,1}M^2_{0,4}M^3_{0,5}$, $M^1_{0,3}M^2_{0,3}M^3_{0,4}$, $M^1_{0,1}M^2_{0,5}M^3_{0,4}$, $M^1_{0,2}M^2_{0,4}M^3_{0,4}$, $M^1_{0,4}M^2_{0,3}M^3_{0,3}$, $M^1_{0,1}M^2_{0,6}M^3_{0,3}$, $M^1_{0,2}M^2_{0,5}M^3_{0,3}$, $M^1_{0,4}M^2_{0,4}M^3_{0,2}$, $M^1_{0,5}M^2_{0,3}M^3_{0,2}$, $M^1_{0,1}M^2_{0,7}M^3_{0,2}$, $M^1_{0,4}M^2_{0,5}M^3_{0,1}$, $M^1_{0,3}M^2_{0,6}M^3_{0,1}$, $M^1_{0,1}M^2_{0,8}M^3_{0,1}$ и $M^1_{0,2}M^2_{0,75}M^3_{0,05}$, где M^1 ,

M^2 и M^3 обозначают один или комбинацию металлов, выбранных из благородных металлов и более предпочтительно выбранных из платины, палладия, золота, рения, родия, иридия, рутения и осмия.

Некоторые классы композиций тройных сплавов благородных металлов, пригодные для ядра, включают композиции: палладий-золото-родий, палладий-родий-иридий, палладий-иридий-золото, палладий-рутений-родий, палладий-рений-золото, палладий-рений-иридий, палладий-рений-родий, палладий-рений-рутений, рений-родий-золото, рений-иридий-золото, рений-рутений-золото, рений-иридий-родий, рений-родий-рутений, рений-иридий-рутений и рений-иридий-осмий.

В другом варианте изобретения ядро из сплава состоит из одного или более благородных металлов и одного или более неблагородных металлов. Один или более неблагородных металлов можно выбирать, например, из щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, металлов главных групп и редкоземельных металлов.

Некоторые примеры щелочных и щелочноземельных металлов, которые можно включать в ядро из сплава, включают литий (Li), натрий (Na), калий (K), бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca) и стронций (Sr).

Некоторые примеры металлов (элементов?) основных групп, которые можно включать в ядро из сплава, включают бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In), углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьму (Sb), серу (S), селен (Se) и теллур (Te).

Некоторые примеры редкоземельных металлов, которые можно включать в ядро из сплава, включают лантан (La), церий (Ce), неодим (Nd), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd) и тербий (Tb), торий (Th), протактиний (Pa), уран (U) и америций (Am).

Некоторые примеры переходных металлов, которые можно включать в ядро из сплава, включают переходные металлы первого ряда (3d), второго ряда (4d) и третьего ряда (5d).

Переходные металлы первого переходного ряда (3d) относятся к ряду переходных металлов, начиная со скандия (Sc) и кончая цинком (Zn). Некоторые примеры подходящих переходных металлов первого ряда включают титан (Ti), ванадий (V), хром (Cr), марганец (Mn), железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni), медь (Cu) и цинк (Zn).

Металлы второго переходного ряда (4d) относятся к ряду переходных металлов, начиная с иттрия (Y) и кончая кадмием (Cd). Некоторые примеры подходящих металлов второго переходного ряда включают молибден (Mo), технеций (Tc), рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd) и серебро (Ag).

Металлы третьего переходного ряда (5d) относятся к ряду переходных металлов, начиная с гафния (Hf) и кончая ртутью (Hg). Некоторые примеры подходящих металлов третьего переходного ряда включают тантал (Ta), вольфрам (W), рений (Re), осмий (Os), иридий (Ir), платину (Pt) и золото (Au).

В предпочтительном варианте изобретения ядро из сплава состоит из одного или более благородных металлов и более предпочтительно одного или более металлов, выбранных из платины, палладия, золота, рения, родия, иридия, рутения и осмия, в комбинации с одним или более металлов, выбранных из переходных металлов первого ряда. Полученный сплав может быть бинарным, тройным, четверным или более многокомпонентным сплавом.

Более предпочтительно переходные металлы первого ряда в таком ядре из сплава выбирают из никеля, кобальта, железа и меди и более предпочтительно из никеля, кобальта и железа. По меньшей мере, часть атомов переходных металлов первого ряда являются нульвалентными.

Композиции бинарных и более многокомпонентных сплавов, содержащих один или более благородных металлов и один или более металлов из первого переходного ряда,

можно представить формулой $M^1_x M^4_{1-x}$, где M^1 обозначает один из или комбинацию благородных металлов, а M^4 обозначает один из или комбинацию переходных металлов первого ряда. Индекс x представляет собой любую подходящую величину по описанию выше.

Некоторые примеры молярных композиций таких бинарных сплавов, пригодных для ядра, включают

$M^1_{0.01}M^4_{0.99}$, $M^1_{0.02}M^4_{0.98}$, $M^1_{0.05}M^4_{0.95}$, $M^1_{0.1}M^4_{0.9}$, $M^1_{0.2}M^4_{0.8}$, $M^1_{0.3}M^4_{0.7}$,
 $M^1_{0.4}M^4_{0.6}$, $M^1_{0.5}M^4_{0.5}$, $M^1_{0.6}M^4_{0.4}$, $M^1_{0.7}M^4_{0.3}$, $M^1_{0.8}M^4_{0.2}$, $M^1_{0.9}M^4_{0.1}$, $M^1_{0.95}M^4_{0.05}$, $M^1_{0.98}M^4_{0.02}$
 и $M^1_{0.99}M^2_{0.01}$,

где M^1 обозначает благородный металл и более предпочтительно металл, выбранный из платины, палладия, золота, рения, родия, иридия, рутения и осмия; а M^4 обозначает переходный металл первого ряда и более предпочтительно железо, кобальт, никель или медь.

Некоторые примеры композиций бинарных сплавов, пригодных для ядра, которые содержат один благородный металл и один переходный металл из первого ряда переходных металлов, включают композиции платина-никель, платина-кобальт, платина-железо, платина-медь, палладий-никель, палладий-кобальт, палладий-железо, палладий-медь, золото-никель, золото-кобальт, золото-железо, золото-медь, рений-никель, рений-кобальт, рений-железо, рений-медь, родий-никель, родий-кобальт, родий-железо, родий-медь, иридий-никель, иридий-кобальт, иридий-железо, иридий-медь, рутений-никель, рутений-кобальт, рутений-железо, рутений-медь, осмий-никель, осмий-кобальт, осмий-железо и осмий-медь.

Некоторые более конкретные примеры таких композиций бинарных и более многокомпонентных сплавов включают примерные молярные композиции

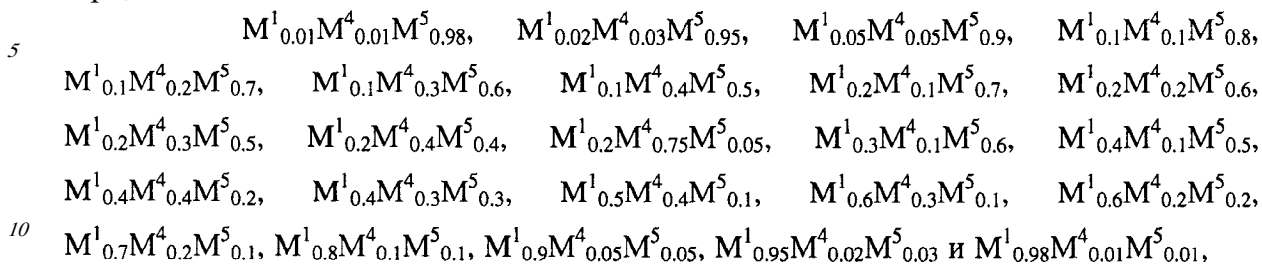
$Pt_{0.2}X_{0.8}$,
 $Pt_{0.33}X_{0.67}$ (т.е. PtX_2), $Pt_{0.4}X_{0.6}$, $Pt_{0.5}X_{0.5}$ (т.е. PtX), $Pt_{0.66}X_{0.33}$ (т.е. Pt_2X), $Pt_{0.75}X_{0.25}$ (т.е. Pt_3X),
 $Pt_{0.8}X_{0.2}$ (т.е. Pt_4X), $Pd_{0.2}X_{0.8}$, $Pd_{0.33}X_{0.67}$ (т.е. PdX_2), $Pd_{0.4}X_{0.6}$, $Pd_{0.5}X_{0.5}$ (т.е. PdX), $Pd_{0.66}X_{0.33}$
 (т.е. Pd_2X), $Pd_{0.75}X_{0.25}$ (т.е. Pd_3X), $Pd_{0.8}X_{0.2}$ (т.е. Pd_4X), $Ru_{0.2}X_{0.8}$, $Ru_{0.33}X_{0.67}$ (т.е. RuX_2),
 $Ru_{0.4}X_{0.6}$, $Ru_{0.5}X_{0.5}$ (т.е. RuX), $Ru_{0.66}X_{0.33}$ (т.е. Ru_2X), $Ru_{0.75}X_{0.25}$ (т.е. Ru_3X), $Ru_{0.8}X_{0.2}$ (т.е. Ru_4X),
 $Au_{0.2}X_{0.8}$, $Au_{0.33}X_{0.67}$ (т.е. AuX_2), $Au_{0.4}X_{0.6}$, $Au_{0.5}X_{0.5}$ (т.е. AuX), $Au_{0.66}X_{0.33}$ (т.е. Au_2X),
 $Au_{0.75}X_{0.25}$ (т.е. Au_3X), $Au_{0.8}X_{0.2}$ (т.е. Au_4X), $Re_{0.2}X_{0.8}$, $Re_{0.33}X_{0.67}$ (т.е. ReX_2),
 $Re_{0.4}X_{0.6}$, $Re_{0.5}X_{0.5}$ (т.е. ReX), $Re_{0.66}X_{0.33}$ (т.е. Re_2X), $Re_{0.75}X_{0.25}$ (т.е. Re_3X), $Re_{0.8}X_{0.2}$ (т.е. Re_4X),
 $Rh_{0.2}X_{0.8}$, $Rh_{0.33}X_{0.67}$ (т.е. RhX_2), $Rh_{0.4}X_{0.6}$, $Rh_{0.5}X_{0.5}$ (т.е. RhX), $Rh_{0.66}X_{0.33}$ (т.е. Rh_2X),
 $Rh_{0.75}X_{0.25}$ (т.е. Rh_3X), $Rh_{0.8}X_{0.2}$ (т.е. Rh_4X), $Ir_{0.2}X_{0.8}$, $Ir_{0.33}X_{0.67}$ (т.е. IrX_2), $Ir_{0.4}X_{0.6}$,
 $Ir_{0.5}X_{0.5}$ (т.е. IrX), $Ir_{0.66}X_{0.33}$ (т.е. Ir_2X), $Ir_{0.75}X_{0.25}$ (т.е. Ir_3X) и $Ir_{0.8}X_{0.2}$ (т.е. Ir_4X),

где X обозначает один из или комбинацию переходного металла из первого ряда переходных металлов и более предпочтительно один из или комбинацию из никеля, кобальта, железа и меди.

Композиции тройных и более многокомпонентных сплавов, содержащие, по меньшей мере, один или более переходных металлов из первого ряда переходных металлов, можно представить формулой $M^1_{1-x-y}M^4_xM^5_y$, где M^1 обозначает один из или комбинацию благородных металлов, а M^4 и M^5 , каждый независимо, обозначают один из или комбинацию переходных металлов первого ряда. Индексы x и y

представляют собой любую подходящую величину по определению выше.

Некоторые примеры молярных композиций таких тройных сплавов, пригодных для ядра, включают



где M^1 обозначает благородный металл и более предпочтительно металл, выбранный из платины, палладия, золота, рения, родия, иридия, рутения и осмия; а M^4 и M^5 , каждый независимо, обозначают переходный металл первого ряда и более предпочтительно железо, кобальт, никель или медь.

Некоторые примеры композиций тройных сплавов, пригодных для ядра, которые содержат платину и два переходных металла из первого ряда переходных металлов, включают композиции платина-никель-кобальт, платина-железо-кобальт, платина-медь-кобальт, платина-железо-никель, платина-медь-никель и платина-медь-железо.

Некоторые примеры композиций тройных сплавов, пригодных для ядра, которые содержат палладий и два переходных металла из первого ряда переходных металлов, включают композиции палладий-никель-кобальт, палладий-железо-кобальт, палладий-медь-кобальт, палладий-железо-никель, палладий-медь-никель и палладий-медь-железо.

Некоторые примеры композиций тройных сплавов, пригодных для ядра, которые содержат рений и два переходных металла из первого ряда переходных металлов, включают композиции рений-никель-кобальт, рений-железо-кобальт, рений-медь-кобальт, рений-железо-никель, рений-медь-никель и рений-медь-железо.

Некоторые примеры композиций тройных сплавов, пригодных для ядра, которые содержат золото и два переходных металла из первого ряда переходных металлов, включают композиции золото-никель-кобальт, золото-железо-кобальт, золото-медь-кобальт, золото-железо-никель, золото-медь-никель и золото-медь-железо.

Некоторые примеры композиций тройных сплавов, пригодных для ядра, которые содержат родий и два переходных металла из первого ряда переходных металлов, включают композиции родий-никель-кобальт, родий-железо-кобальт, родий-медь-кобальт, родий-железо-никель, родий-медь-никель и родий-медь-железо.

Некоторые примеры композиций тройных сплавов, пригодных для ядра, которые содержат иридий и два переходных металла из первого ряда переходных металлов, включают композиции иридий-никель-кобальт, иридий-железо-кобальт, иридий-медь-кобальт, иридий-железо-никель, иридий-медь-никель и иридий-медь-железо.

Некоторые примеры композиций тройных сплавов, пригодных для ядра, которые содержат рутений и два переходных металла из первого ряда переходных металлов, включают композиции рутений-никель-кобальт, рутений-железо-кобальт, рутений-медь-кобальт, рутений-железо-никель, рутений-медь-никель и рутений-медь-железо.

Некоторые примеры композиций тройных сплавов, пригодных для ядра, которые содержат осмий и два переходных металла из первого ряда переходных металлов, включают композиции осмий-никель-кобальт, осмий-железо-кобальт, осмий-медь-кобальт, осмий-железо-никель, осмий-медь-никель и осмий-медь-железо.

Композиции тройных и более многокомпонентных сплавов, содержащие, по

меньшей мере, два благородных металла и, по меньшей мере, один переходный металл из первого ряда переходных металлов, можно представить формулой $M^1_x M^2_y M^4_{1-x-y}$, где M^1 и M^2 , каждый независимо, обозначают один из или комбинацию благородных металлов, а M^4 обозначает один из или комбинацию переходных металлов первого ряда. Индексы x и y представляют собой любую подходящую величину по описанию выше.

Некоторые композиции тройных сплавов, пригодных для ядра, содержащие два благородных металла и один переходный металл из первого ряда переходных металлов, включают композиции: рений-палладий- M^4 , родий-палладий- M^4 , иридий-палладий- M^4 , рутений-палладий- M^4 , осмий-палладий- M^4 , золото-палладий- M^4 , рений-платина- M^4 , родий-платина- M^4 , иридий-платина- M^4 , рутений-платина- M^4 , золото-платина- M^4 , родий-рений- M^4 , иридий-рений- M^4 , рутений-рений- M^4 , осмий-рений- M^4 , золото-рений- M^4 , иридий-родий- M^4 , рутений-родий- M^4 , осмий-родий- M^4 , золото-родий- M^4 , рутений-иридий- M^4 , осмий-иридий- M^4 , золото-иридий- M^4 , золото-рутений- M^4 , осмий-рутений- M^4 и золото-осмий- M^4 , где M^4 обозначает переходный металл первого ряда переходных металлов и более предпочтительно железо, кобальт, никель или медь.

Некоторые примеры молярных композиций таких тройных сплавов включают $M^1_{0.01} M^2_{0.01} M^4_{0.98}$, $M^1_{0.02} M^2_{0.03} M^4_{0.95}$, $M^1_{0.05} M^2_{0.05} M^4_{0.9}$, $M^1_{0.1} M^2_{0.1} M^4_{0.8}$, $M^1_{0.2} M^2_{0.1} M^4_{0.7}$, $M^1_{0.2} M^2_{0.2} M^4_{0.6}$, $M^1_{0.1} M^2_{0.3} M^4_{0.6}$, $M^1_{0.2} M^2_{0.3} M^4_{0.5}$, $M^1_{0.1} M^2_{0.4} M^4_{0.5}$, $M^1_{0.3} M^2_{0.3} M^4_{0.4}$, $M^1_{0.1} M^2_{0.5} M^4_{0.4}$, $M^1_{0.2} M^2_{0.4} M^4_{0.4}$, $M^1_{0.4} M^2_{0.3} M^4_{0.3}$, $M^1_{0.1} M^2_{0.6} M^4_{0.3}$, $M^1_{0.2} M^2_{0.5} M^4_{0.3}$, $M^1_{0.4} M^2_{0.4} M^4_{0.2}$, $M^1_{0.5} M^2_{0.3} M^4_{0.2}$, $M^1_{0.1} M^2_{0.7} M^4_{0.2}$, $M^1_{0.4} M^2_{0.5} M^4_{0.1}$, $M^1_{0.3} M^2_{0.6} M^4_{0.1}$, $M^1_{0.1} M^2_{0.8} M^4_{0.1}$ и $M^1_{0.2} M^2_{0.75} M^4_{0.05}$,

где M^1 и M^2 , каждый независимо, обозначает благородный металл, а M^4 обозначает переходный металл из первого ряда переходных металлов.

Некоторые более конкретные примеры композиций тройных сплавов, пригодных для ядра, включают примерные молярные композиции:

$Pt_{0.1} Pd_{0.1} X_{0.8}$, $Pt_{0.2} Pd_{0.2} X_{0.6}$, $Pt_{0.4} Pd_{0.4} X_{0.2}$, $Pt_{0.5} Pd_{0.2} X_{0.3}$, $Pt_{0.2} Pd_{0.6} X_{0.2}$, $Re_{0.1} Pd_{0.1} X_{0.8}$, $Re_{0.2} Pd_{0.2} X_{0.6}$, $Re_{0.4} Pd_{0.4} X_{0.2}$, $Re_{0.5} Pd_{0.2} X_{0.3}$, $Re_{0.2} Pd_{0.6} X_{0.2}$, $Rh_{0.1} Pd_{0.1} X_{0.8}$, $Rh_{0.2} Pd_{0.2} X_{0.6}$, $Rh_{0.4} Pd_{0.4} X_{0.2}$, $Rh_{0.5} Pd_{0.2} X_{0.3}$, $Rh_{0.2} Pd_{0.6} X_{0.2}$, $Ir_{0.1} Pd_{0.1} X_{0.8}$, $Ir_{0.2} Pd_{0.2} X_{0.6}$, $Ir_{0.4} Pd_{0.4} X_{0.2}$, $Ir_{0.5} Pd_{0.2} X_{0.3}$, $Ir_{0.2} Pd_{0.6} X_{0.2}$, $Ru_{0.1} Pd_{0.1} X_{0.8}$, $Ru_{0.2} Pd_{0.2} X_{0.6}$, $Ru_{0.4} Pd_{0.4} X_{0.2}$, $Ru_{0.5} Pd_{0.2} X_{0.3}$, $Ru_{0.2} Pd_{0.6} X_{0.2}$, $Au_{0.1} Pd_{0.1} X_{0.8}$, $Au_{0.2} Pd_{0.2} X_{0.6}$, $Au_{0.4} Pd_{0.4} X_{0.2}$, $Au_{0.5} Pd_{0.2} X_{0.3}$, $Au_{0.2} Pd_{0.6} X_{0.2}$, $Re_{0.1} Pt_{0.1} X_{0.8}$, $Re_{0.2} Pt_{0.2} X_{0.6}$, $Re_{0.4} Pt_{0.4} X_{0.2}$, $Re_{0.5} Pt_{0.2} X_{0.3}$, $Re_{0.2} Pt_{0.6} X_{0.2}$, $Rh_{0.1} Pt_{0.1} X_{0.8}$, $Rh_{0.2} Pt_{0.2} X_{0.6}$, $Rh_{0.4} Pt_{0.4} X_{0.2}$, $Rh_{0.5} Pt_{0.2} X_{0.3}$, $Rh_{0.2} Pt_{0.6} X_{0.2}$, $Ir_{0.1} Pt_{0.1} X_{0.8}$, $Ir_{0.2} Pt_{0.2} X_{0.6}$, $Ir_{0.4} Pt_{0.4} X_{0.2}$, $Ir_{0.5} Pt_{0.2} X_{0.3}$, $Ir_{0.2} Pt_{0.6} X_{0.2}$, $Ru_{0.1} Pt_{0.1} X_{0.8}$, $Ru_{0.2} Pt_{0.2} X_{0.6}$, $Ru_{0.4} Pt_{0.4} X_{0.2}$, $Ru_{0.5} Pt_{0.2} X_{0.3}$, $Ru_{0.2} Pt_{0.6} X_{0.2}$, $Au_{0.1} Pt_{0.1} X_{0.8}$, $Au_{0.2} Pt_{0.2} X_{0.6}$, $Au_{0.4} Pt_{0.4} X_{0.2}$, $Au_{0.5} Pt_{0.2} X_{0.3}$ и $Au_{0.2} Pt_{0.6} X_{0.2}$,

где X обозначает переходный металл из первого ряда переходных металлов и более предпочтительно никель, кобальт, железо или медь.

Композиции четверных сплавов, пригодных для ядра, содержащие три благородных металла и один переходный металл из первого ряда переходных

металлов, можно представить формулой $M^1_x M^2_y M^3_z M^4_{1-x-y-z}$, где M^1 , M^2 и M^3 , каждый независимо, обозначают благородный металл, а M^4 обозначает переходный металл из первого ряда переходных металлов. Индексы x , y и z представляют собой

любую подходящую величину, так чтобы сумма x , y и z была меньше 1.

Некоторые примеры классов таких четверных сплавов включают композиции: золото-иридий-рений-никель, золото-иридий-рений-кобальт, золото-иридий-рений-железо, иридий-осмий-рений-никель, иридий-осмий-рений-кобальт, иридий-осмий-рений-железо, золото-рутений-рений-никель, золото-рутений-рений-кобальт, золото-рутений-рений-железо, золото-иридий-рений-никель, золото-иридий-рений-кобальт, золото-иридий-рений-железо, золото-родий-рений-никель, золото-родий-рений-кобальт, золото-родий-рений-железо, золото-родий-рутений-никель, золото-родий-рутений-кобальт, золото-родий-рутений-железо, рений-родий-рутений-никель, рений-родий-рутений-кобальт и рений-родий-рутений-железо.

Композиции четверных сплавов, пригодных для ядра, содержащие два благородных металла и два переходных металла из первого ряда переходных металлов, можно представить формулой $M^1_x M^2_y M^4_z M^5_{1-x-y-z}$, где M^1 и M^2 , каждый независимо, обозначают благородный металл, а M^4 и M^5 , каждый независимо, обозначают переходный металл из первого ряда переходных металлов. Индексы x , y и z имеют значение по описанию выше.

Некоторые примеры классов таких четверных сплавов включают композиции: золото-рений-никель-кобальт, золото-рений-никель-железо, золото-рений-кобальт-железо, золото-иридий-никель-кобальт, золото-иридий-никель-железо, золото-иридий-кобальт-железо, золото-рутений-никель-кобальт, золото-рутений-никель-железо, золото-рений-кобальт-железо, золото-рутений-никель-кобальт, золото-рутений-никель-железо, золото-рутений-кобальт-железо, рений-рутений-никель-кобальт, рений-рутений-никель-железо, рений-рутений-кобальт-железо, иридий-рутений-никель-кобальт, иридий-рутений-никель-железо, родий-рутений-никель-кобальт, родий-рутений-никель-железо и родий-рутений-кобальт-железо.

Композиции четверных сплавов, пригодных для ядра, содержащие один благородный металл и три переходных металла из первого ряда переходных металлов, можно представить формулой $M^1_x M^4_y M^5_z M^6_{1-x-y-z}$, где M^1 обозначает благородный металл, а M^4 и M^5 и M^6 , каждый независимо, обозначают переходный металл из первого ряда переходных металлов. Индексы x , y и z имеют значение по описанию выше.

Некоторые примеры классов таких четверных сплавов включают композиции: золото-никель-кобальт-железо, золото-никель-кобальт-медь, золото-никель-железо-медь, золото-железо-кобальт-медь, рений-никель-кобальт-железо, рений-никель-кобальт-медь, рений-никель-железо-медь, рений-железо-кобальт-медь, иридий-никель-кобальт-железо, иридий-никель-кобальт-медь, иридий-никель-железо-медь, иридий-железо-кобальт-медь, осмий-никель-кобальт-железо, рутений-никель-кобальт-железо, рутений-никель-кобальт-медь, рутений-никель-железо-медь, рутений-железо-кобальт-медь, родий-никель-кобальт-железо, родий-никель-кобальт-медь, родий-никель-железо-медь и родий-железо-кобальт-медь.

Композиция сплава ядра может быть гомогенной формы. В гомогенной форме атомы металлов в таком сплаве распределены равномерно на молекулярном уровне по всему ядру. Все приведенные выше примеры композиций сплавов включают их

гомогенные формы.

Гомогенное ядро может состоять, например, из двух или более благородных металлов, распределенных равномерно на молекулярном уровне, например гомогенные сплавы Pt-Pd, Pt-Re и Pt-Ru. Другим примером гомогенного ядра является
 5 ядро, содержащее один или более металлов, выбранных из палладия, платины, родия, иридия, рения, осмия и рутения, распределенных равномерно на молекулярном уровне с одним или более металлов, выбранных из первого ряда переходных металлов, например с марганцем, никелем, кобальтом, железом, медью и цинком.

Композиция сплава ядра может быть также в гетерогенной форме. В гетерогенной форме атомы металлов в таком сплаве распределены с меняющимся составом, т.е. неравномерно, в ядре. Такое гетерогенное ядро может включать отдельные зерна, области или кристаллиты, состоящие из одного металла, перемешанные с отдельными
 10 зернами, областями или кристаллитами другого металла по всему ядру. Все приведенные выше примеры композиций сплавов включают их гетерогенные формы.

Некоторые примеры гетерогенных ядер включают ядра, содержащие два или более металлов, выбранных из палладия, платины, родия, иридия, рения, осмия и рутения, причем один или более металлов распределены неравномерно. Например,

гетерогенное ядро может содержать отдельные зерна или кристаллиты платины, перемешанные с отдельными зернами или кристаллитами одного или более других металлов, в частности других металлов, выбранных из палладия, платины, родия, иридия, рения, осмия, рутения и золота. Или, например, зерна или кристаллиты платины могут быть перемешаны с одним или более металлов из первого ряда
 20 переходных металлов, например марганца, никеля, кобальта, железа, меди и цинка.

В предпочтительном варианте изобретения гетерогенное ядро содержит внутреннее субъядро (т.е. субъядро), по меньшей мере, частично инкапсулированное во внешнюю субоболочку. Внешняя субоболочка покрыта внешней оболочкой из золота или
 30 золотого сплава. Внутреннее субъядро и внешняя субоболочка, независимо друг от друга, состоят из одного из или из композиции металлов, пригодных для ядра.

Внешняя субоболочка может быть любой подходящей толщины. В некоторых вариантах изобретения внешняя субоболочка предпочтительно имеет атомарную толщину. Например, внешняя субоболочка может представлять собой атомный
 35 субмонослой, монослой, бислой, трислой или их любую комбинацию.

В одном варианте изобретения такое гетерогенное ядро включает внутреннее субъядро, содержащее один из или комбинацию металлов, выбранных из палладия, платины, родия, иридия, рения, осмия, золота и рутения, и внешнюю субоболочку, содержащую один из или комбинацию металлов, выбранных из палладия, платины,
 40 родия, иридия, рения, осмия и рутения. Например, такое гетерогенное ядро может включать внутреннюю субоболочку из палладия или рутения и внешнюю субоболочку из платины, рения или родия. Некоторые другие примеры такого гетерогенного ядра представляют собой внутреннее субъядро из Pt-Pd, Pt-Ru или Pt-Rh,
 45 инкапсулированное во внешнюю субоболочку из Re, Rh, Ir, Re-Au, Re-Pd или Re-Pt.

В другом варианте изобретения такое гетерогенное ядро включает внутреннее субъядро, содержащее один из или комбинацию неблагородных металлов; внутреннее ядро, по меньшей мере, частично инкапсулированное во внешнюю субоболочку, содержащую один или более благородных металлов. Благородные металлы во
 50 внешней субоболочке предпочтительно выбирают из палладия, платины, родия, иридия, рения, осмия и рутения. Неблагородные металлы внутреннего субъядра выбирают из первого ряда переходных металлов.

Например, внутреннее субъядро может состоять из одного или более металлов, выбранных из марганца, железа, кобальта, никеля, меди и цинка, тогда как внешняя субоболочка состоит из одного или нескольких металлов, выбранных из палладия, платины, родия, иридия, рения, осмия и рутения.

Один или более металлов во внешней субоболочке ядра может быть в нульвалентном состоянии, в частично окисленном состоянии или в полностью окисленном состоянии, т.е. в виде оксида. Окисленная форма может быть в виде непрерывной сети или же в виде отдельных или агрегированных молекулярных частиц или комплексов металлов.

Тип ядра с внутренним субъядром - внешней оболочкой по описанию выше является особенно предпочтительным, когда частицы, покрытые золотой оболочкой, подвергаются воздействию кислых сред и/или потенциалов окисления. Такие условия являются типичными для большинства топливных элементов, в частности, на катодах топливных элементов.

Например, внешняя субоболочка, состоящая из одного или более благородных металлов, может защитить субъядро, состоящее из одного или более реакционно-способных металлов, например одного или более металлов из первой группы переходных металлов, от коррозионной среды и от окисления. При этом внешняя субоболочка может предотвратить диффузию на поверхность и растворение реакционно-способных металлов внутреннего субъядра. Соответственно, можно реализовать преимущества, предоставляемые субъядром из неблагородного металла, например замену дорогих металлов на дешевые и/или оптимизацию катализа, не нарушая катализатор.

Гетерогенные ядра из металлических сплавов по описанию выше могут включать одну или более субоболочек, т.е. одну или более промежуточных субоболочек, между внутренним субъядром и внешней субоболочкой. Например, субъядро из никеля, кобальта, железа или меди можно инкапсулировать в промежуточную субоболочку из рения; субоболочка из рения инкапсулирована во внешнюю субоболочку из платины или палладия. Другим примером является субъядро из никеля, кобальта, железа или меди, инкапсулированное в субоболочку из рутения; субоболочка из рутения инкапсулирована во внешнюю субоболочку из платины, палладия или рения. В каждом случае внешняя субоболочка, по меньшей мере, частично инкапсулирована во внешнюю оболочку из золота.

Ядро может также содержать комбинацию гомогенного компонента и гетерогенного компонента. Например, ядро может включать гомогенную фазу из двух или более металлов в комбинации с одним или более промежуточными слоями (прослойками), состоящих из одного или более других металлов.

Покрытые золотой оболочкой частицы по описанию выше могут иметь любую подходящую морфологию. Например, частицы могут быть примерно сферическими, овальными, прямоугольными, тетраэдрическими, плоско-квадратными, тригонально-бипирамидальными, цилиндрическими, октаэдрическими, кубооктаэдрическими, икосаэдрическими, ромбоэдрическими, в форме бруска, кубической формы, в форме пирамиды, аморфными и т.д.

Покрытые золотой оболочкой частицы по описанию выше могут также быть в любой из нескольких структур. Например, частицы могут быть в виде агломератов, мицелл, упорядоченных структур, структур "гость-в-хозяине", таких как цеолит или структурированный полимер и т.д.

Размер покрытых золотой оболочкой частиц зависит от применения. Например, в

одном варианте изобретения размер частиц составляет от одного или нескольких нанометров до нескольких сот нанометров, т.е. наночастицы. В другом варианте изобретения размер частиц составляет от сотен нанометров до десятков или сотен микрон, т.е. микрочастицы.

5 Когда покрытые золотой оболочкой частицы используются в качестве электрокатализаторов для восстановления кислорода, особо важным может являться размер наночастиц. Например, когда размер наночастиц уменьшается, электрокаталитическая активность наночастиц имеет тенденцию повышаться
10 вследствие увеличения площади поверхности. Однако по мере уменьшения размера частиц повышение электрокаталитической активности в возрастающей степени уравнивается повышением чувствительности к окислению.

Минимальный размер покрытых золотой оболочкой частиц предпочтительно
15 составляет около 1 или 2 нанометров или более предпочтительно 3, 4 или 5 нанометров. Максимальный размер покрытых золотой оболочкой частиц предпочтительно составляет около 500 нанометров, более предпочтительно около 100 нанометров, более предпочтительно около 50 нанометров и более предпочтительно
20 около 10 нанометров. Максимальный размер покрытых золотой оболочкой частиц предпочтительно примерно составляет не более 12 нанометров.

Размер покрытых золотой оболочкой частиц может быть в любом подходящем интервале и более предпочтительно в любом подходящем интервале между
минимальными и максимальными значениями, приведенными выше. Например,
25 размер частиц может быть в интервале около 1-3 нм, 1-5 нм, 1-10 нм, 1-12 нм, 1-15 нм, 3-5 нм, 3-10 нм, 3-15 нм, 4-10 нм, 5-10 нм или 5-15 нм.

Покрытые золотой оболочкой частицы могут быть примерно, или точно, иметь одинаковую дисперсность (монодисперсные частицы). Например, монодисперсность
30 частиц может составлять 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99, 99.5, 99.8% или выше. Или же полидисперсность частиц по размеру может быть от малой до значительной.

Покрытые золотой оболочкой частицы по описанию выше могут быть в любой подходящей форме. Например, покрытые золотой оболочкой частицы могут быть в
твердой форме, такой как порошок.

Или же покрытые золотой оболочкой частицы могут быть суспендированы или
35 диспергированы в жидкой фазе. Жидкая фаза может представлять собой любую подходящую жидкую фазу. Например, жидкая фаза может быть водной (на водной основе). Жидкость на водной основе может быть целиком водной или может включать другой подходящий растворитель. Например, жидкая фаза на водной
40 основе может представлять собой смесь вода-спирт.

Или же жидкая фаза может представлять собой или включать органический растворитель. Некоторые примеры подходящих органических растворителей
включают ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, толуол, хлористый
45 метилен, хлороформ, гексаны, глим, диэтиловый эфир и т.п.

На поверхности покрытых золотой оболочкой частиц могут находиться следы
(следовые количества) некоторых химических веществ. Некоторые примеры
остаточных (следовых количеств) химических веществ включают оксиды, галогены,
монооксид углерода, заряженные частицы и т.п., при условии, что такие следовые
50 количества химических веществ не препятствуют предполагаемому применению
покрытых золотой оболочкой частиц.

Предпочтительно, когда покрытые золотой оболочкой частицы применяются в топливных элементах, на поверхности частиц отсутствуют какие-либо агенты,

включая лиганды, полимеры, поверхностно-активные вещества и т.д. Однако в случае другого применения, например в катализе или наноструктурной инженерии, поверхностно-активное вещество может быть полезным. Такие поверхностно-активные агенты могут быть, например, подходящими металлсвязывающими лигандами или сурфактантами, связанными или ассоциированными с поверхностью частиц. Некоторые примеры металлсвязывающих лигандов включают фосфины, амины и тиолы.

Некоторые подходящие подклассы фосфиновых лигандов включают триалкилфосфины, трифенилфосфины, дифосфины и их производные. Некоторые конкретные примеры фосфиновых лигандов включают триметилфосфин, триэтилфосфин, триизопропилфосфин, трифенилфосфин, 1,2-бис-(дифенилфосфино)этан и их производные.

Некоторые подходящие подклассы лигандов ряда аминов включают азотсодержащие циклы, триалкиламины и диамины. Некоторые конкретные примеры лигандов ряда аминов включают пиридин, 2,2'-бипиридин, терпиридин (2,2':6'2"-терпиридин), пиперидин, пиррол, пиразол, пирролидин, пиримидин, имидазол, триметиламин, триэтиламин, триизопропиламин, этилендиамин и этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA).

Некоторые подходящие подклассы тиольных лигандов включают тиофенолы, серосодержащие циклы, алкилмеркаптаны, сульфиды и дисульфиды. Некоторые примеры алкилмеркаптанов включают метантиол, этантиол, 2-пропантиол, 2-метил-2-пропантиол, октилтиол, децилтиол, додецилтиол, метилсульфид, этилсульфид, фенилсульфид, тиофен, 2,2'-битиофен и тетратиафульвален.

Некоторые примеры поверхностно-активных веществ включают полиалкиленоксиды, поливиниловые спирты, поливинилпирролидоны, силоксаны, альбумин, додецилсульфат натрия, соли жирных кислот, их производные и т.п. Некоторые более специфические примеры классов полиалкиленоксидных поверхностно-активных веществ включают ПАВ ряда полиметиленоксида, поли(метиленоксида-этиленоксида), полиэтиленоксида, полипропиленоксида и поли(этиленоксида-пропиленоксида).

В другом варианте изобретения относится к катализатору. Катализатор включает покрытые золотой оболочкой частицы, описанные к настоящему времени. В одном варианте изобретения покрытые золотой оболочкой частицы в катализаторы связаны с подходящим носителем (подложкой). Носитель может представлять собой, например, углеродный носитель, оксид алюминия, диоксид кремния, оксид кремния-алюминия, оксид титана, оксид циркония, карбонат кальция, сульфат бария, цеолит, глинистый цемент и т.п. В другом варианте изобретения покрытые золотой оболочкой частицы в катализаторе не связаны с носителем (подложкой).

Один класс каталитических реакций, в которых применимы покрытые золотой оболочкой частицы, включает реакции гидрогенизации и дегидрогенизации углеводородов. Другой класс применимых каталитических реакций включает реакции кросс-сочетания. Еще один класс применимых каталитических реакций включает реакции гидросилилирования. Частицы, содержащие слой атомной толщины и более предпочтительно атомный монослой золота или золотого сплава, особенно применимы в качестве катализаторов.

В особенно предпочтительном варианте изобретения относится к электрокатализатору. Электрокатализатор включает описанные выше частицы, покрытые золотой оболочкой, связанные с электропроводной подложкой (носителем).

В другом варианте изобретения электрокатализатор находится на подходящем электроде, например на восстанавливающем кислород катод.

Предпочтительно электропроводная подложка является углеродной подложкой. Некоторые примеры электропроводных подложек (носителей) включают сажу, графитизированный уголь, графит, активированный уголь, углеродные нанотрубки, фуллерены и т.п. Электропроводный материал подложек предпочтительно является высокодисперсным.

Еще в одном варианте изобретение относится к топливному элементу. Топливный элемент включает катод - восстановитель кислорода, который содержит описанный выше электрокатализатор. Электрокатализатор можно включать в восстанавливающий кислород катод топливного элемента любым методом, известным в уровне техники. Например, электрокатализатор можно включать в топливный элемент, покрывая электрод электрокатализатором в подходящем связующем и вводя электрод с таким покрытием в качестве катода, восстанавливающего кислород.

В предпочтительном варианте изобретения электрокатализатор вводят в катод, восстанавливающий кислород, смешивая электрокатализатор с соответствующим количеством сажи Vulcan™ и фторированного полимера, такого как политетрафторэтилен. Любой из двух вышеуказанных ингредиентов предварительно перед смешением может быть смешан с третьим ингредиентом. Полученную смесь предпочтительно прессуют на никелевой сетке с золотым покрытием.

Катод, восстанавливающий кислород, находится в электрическом контакте с анодом, т.е. окисляющим горючее анодом. Анод топливного элемента может представлять собой любой из анодов, известных в уровне техники. Например, анод может включать композиции платины или платиновых сплавов на носителе (подложке) или не на носителе. Анод может также включать электрокатализатор, устойчивый к воздействию монооксида углерода. Такие устойчивые к воздействию монооксида углерода аноды включают различные платиновые сплавы. Заслуживающий внимания анод, устойчивый к воздействию монооксида углерода, содержащий слой платины атомной толщины на наночастицах рутения, раскрывается Adzic et al. (патент США 6670301 B2). Вышеуказанный патент, выданный Adzic et al., вводится в данное описание в качестве ссылки во всей полноте.

Электрокатализатор по изобретению можно также вводить в состав анода топливного элемента. Например, покрытые золотой оболочкой частицы можно включать только в анод или как в катод, так и в анод топливного элемента.

Структура типичного электрода в топливном элементе включает 1) сторону (стенку, половину), пропускающую жидкость, с гидрофобными характеристиками и 2) каталитическую сторону (стенку, половину), содержащую электрокатализатор.

Каталитическая сторона непосредственно контактирует с жидким или твердым электролитом (например, протонпроводящей средой).

Гидрофобные характеристики на электроде можно обеспечить с помощью одного или более веществ, которые обладают подходящей гидрофобностью, адгезией к электроду и не участвуют в электрохимическом процессе. Гидрофобное вещество можно также использовать в качестве связующего для катализатора на подложке и не на подложке.

Предпочтительным классом подходящих гидрофобных веществ является класс фторированных полимеров. Некоторые примеры особенно предпочтительных фторированных полимеров включают политетрафторэтилен (PTFE),

политрифторхлорэтилен и сополимеры тетрафторэтилена и одного или более других фторированных или нефторированных мономеров. Гидрофобное вещество обычно вводят в примерном количестве 20-40% вес. от количества электрокатализатора и/или подложки.

Электроды, удерживающие электрокатализаторы, могут быть любой формы, включая тубулярную (трубчатую), подобную бруску или плоскую. Для того чтобы максимизировать отношение площади к объему электрода, электроды предпочтительно делают в виде тонких пластин.

В топливном элементе ионпроводящий электролит находится во взаимном контакте с катодом и анодом. Ионпроводящий электролит переносит либо протоны, либо частицы восстановленного кислорода с одного электрода к другому, в то же время отделяя горючее на аноде от окислителя на катоде. Ионпроводящий электролит может быть жидким, твердым или полутвердым.

Предпочтительно ионпроводящий электролит является протонпроводящим, т.е. селективно переносит протоны с анода на катод. Более предпочтительно такой протонпроводящий электролит представляет собой твердую или полутвердую протонпроводящую мембрану.

Предпочтительным классом протонпроводящих полимерных электролитов являются продажные сополимеры тетрафторэтилена и перфторированных виниловых эфиров, выпускаемые E.I.DuPont de Nemours and Co под торговым названием NAFION®. Такие мембраноподобные материалы дериватизируют кислотными группами таких кислот, как сульфокислоты, карбоновые, фосфиновые или борные кислоты.

Полностью собранный топливный элемент может иметь дизайн в виде блока с целью повышения электрической мощности. Например, может использоваться любая известная конфигурация в виде блоков (пакетов), созданная для компактности и с целью эффективной подачи горючего на анод, а кислорода на катод.

В другом варианте изобретение относится к способу восстановления газообразного кислорода. В одном варианте изобретения способ использует покрытые золотой оболочкой частицы по описанию выше на электроде, подходящем для восстановления газообразного кислорода. При восстановлении кислорода частицы, покрытые золотой оболочкой, могут быть, например, в порошкообразном виде, или в виде гранул без подложки, или же в виде дисперсии или суспензии без подложки в жидкой фазе. При восстановлении газообразного кислорода частицы могут быть связаны с подложкой.

В другом варианте изобретение относится к способу получения электрической энергии с помощью описанного выше топливного элемента. Описанный топливный элемент становится активным (работающим) и вырабатывает электрическую энергию, когда катод, восстанавливающий кислород, контактирует с окислителем, таким как кислород, а окисляющий горючее анод контактирует с источником горючего.

Газообразный кислород можно подавать на катод, восстанавливающий кислород, в виде чистого газообразного кислорода. Чистый газообразный кислород особенно предпочтителен для применения в щелочных топливных элементах.

При использовании топливных элементов с кислым электролитом более предпочтительно подавать газообразный кислород в виде воздуха. Или же газообразный кислород можно подавать в виде смеси кислорода и одного или более других инертных газов. Например, кислород можно подавать в виде смесей кислород-аргон или кислород-азот.

Некоторые рассматриваемые источники горючего включают, например,

газообразный водород, спирты, метан, бензин, муравьиную кислоту, диметиловый эфир и этиленгликоль. Некоторые примеры подходящих спиртов включают метанол и этанол. Для щелочных топливных элементов газообразный водород предпочтительно является очень чистым и, следовательно, не содержащим примесей, таких как диоксид углерода, который разлагает сильнощелочной электролит.

Горючее (топливо) может поступать в отсутствие стадии риформинга, т.е. окисляться непосредственно на аноде. Или же топливо можно использовать не непосредственно, т.е. обрабатывать в процессе риформинга с целью получения водорода. Например, газообразный водород можно получать и подавать на анод с помощью риформинга метанола, метана или бензина.

Покрытые золотой оболочкой частицы можно получать любым подходящим методом. Некоторые методы, известные в уровне техники для получения таких частиц, включают химические методы восстановления, химическое осаждение паров (CVD), термическое разложение, физическое осаждение паров (PVD), реактивное напыление, электроосаждение, лазерный пиролиз и золь-гель процесс (гелевая технология).

В растворе золото может осаждаться на суспендированные частицы металлического субстрата с помощью спонтанного замещения в результате реакции окисления-восстановления (редокс реакции). Например, золото из соответствующей соли золота самопроизвольно высаждается на частицы субстрата, покрытые металлом с более низким потенциалом восстановления, чем золото.

Например, в одном варианте изобретения соль золота контактирует с ядрами из благородных металлов, покрытых металлом с низким потенциалом восстановления (например, одним или комбинацией металлов из первого ряда переходных металлов). При контакте с солью золота при редокс-реакции в результате вытеснения золотом металла с более низким потенциалом восстановления на частицах субстрата осаждается слой золота атомной толщины.

Вышеописанный процесс замещения (вытеснения) с помощью редокс-реакции аналогичен процессу, сообщаемому для осаждения слоя платины на частицах палладия. См., например, J. Zhang, et al., "Platinum Monolayer Electrocatalysts For O_2 Reduction: Pt Monolayer On Pd(111) And On Carbon - Supported Pd Nanoparticles", J. Phys. Chem. B., 108: 10955 (2004).

По методу Zhang et al., указанному выше, частицу, покрытую золотой оболочкой, можно получать, сначала осаждая методом электроосаждения атомный монослой металла с более низким потенциалом восстановления, чем у золота, на ядро из соответствующего металла. Металл с более низким потенциалом восстановления может представлять собой, например, один из переходных металлов первого ряда, такой как медь. За электроосаждением меди следует контакт с солью золота, инициирующий спонтанное редокс-замещение (вытеснение) монослоя меди золотом.

Редокс-реакцию с замещением (вытеснением) на практике можно проводить, например, погружая покрытые медью частицы в раствор, содержащий соль золота. Некоторые примеры подходящих для этой цели солей золота включают $HAuCl_4$, $NaAuCl_4$, $KAuCl_4$ и $KAu(CN)_2$.

Слой сплава золота можно также осаждать на соответствующих ядрах при контактировании ядер, покрытых медью, с одной или более солями золота и одной или более солями благородных металлов, отличных от золота. Относительное количество каждого металла в полученной внешней оболочке или внешней субоболочке соответствует относительному мольному количеству соли каждого металла, используемому в процессе, и определяется этим количеством соли каждого

металла.

Например, внешнюю оболочку из сплава рений-золота можно осаждать при контактировании металлического ядра, покрытого медной оболочкой, со смесью HAuCl_4 и ReCl_3 . Соотношение золота и рения в полученной внешней оболочке соответствует мольному соотношению соли золота и соли рения, применяемому в процессе.

Процесс замещения с помощью электроосаждения, описанный выше, можно также использовать для осаждения одного или более слоев металла, отличного от золота.

Такие слои металла, отличного от золота, могут служить, например, в качестве внешней или промежуточной оболочки ядра. Например, субоболочка из иридия, рутения, осмия или рения может осаждаться при контактировании покрытого медной оболочкой ядра с соответствующей солью металла, например IrCl_3 , RuCl_3 , OsCl_3 , ReCl_3 соответственно. Сплавы этих металлов можно осаждать при контактировании покрытого медной оболочкой ядра с подходящей комбинацией соответствующих солей металла.

Золото и другие благородные металлы можно также осаждать на металлических ядрах химическими (т.е. не электролитическими) методами восстановления. Например, в растворе золото и другие благородные металлы можно осаждать на частицах субстрата в присутствии восстановителя, например, такого как натрийборгидрид, лимонная кислота, гипофосфорная кислота, гидроксилламин или гидразин.

Или же золото можно осаждать на подходящих металлических ядрах при контактировании золотосодержащих паров или плазмы с частицами субстрата. При контакте происходит осаждение золота из паров или плазмы золота на частицах субстрата.

Химические методы восстановления можно также использовать для создания ядер. Например, химические методы восстановления можно применять для получения ядер из палладия, родия, иридия, рутения, осмия, рения, никеля, кобальта, железа и их комбинации.

Ядра из металла можно также получать парофазными методами. Например, пар или плазма, содержащие платину или палладий, может конденсироваться с образованием наночастиц этих металлов.

Ниже представлены примеры для иллюстрации и с целью описания наилучшего способа по изобретению в настоящее время. Однако объем этого изобретения никоим образом не ограничивается представленными в данном описании примерами.

Пример 1

Получение покрытых золотом наночастиц платины

Покрытые золотом платиновые наночастицы (также обозначаемые как Au/Pt) получают осаждавая атомный монослой из золота на наночастицах платины. Золото осаждают методом редокс-замещения, описанным Zhang et al. (см. выше).

В процессе монослой меди (медный адсорбированный слой) осаждается на наночастицах платины диаметром около 3-10 нм, когда частицы помещают на соответствующий электрод и подают соответствующий потенциал восстановления на электрод, погруженный в водный раствор $\sim 50 \text{ mM CuSO}_4/0.10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ в атмосфере азота. Электрод с покрытыми медью Pt наночастицами промывают очищенной водой для удаления из раствора ионов $\text{Cu}(2+)$. Затем для замещения медного монослоя на монослой золота электрод с Pt наночастицами погружают в $\sim 1.0 \text{ mM}$ водный раствор соответствующей соли золота (например, HAuCl_4). После погружения на 1-2 минуты с целью полного замещения меди на золото электрод снова промывают.

Для приготовления электрода с Pt наночастицами диспергируют Pt наночастицы на углеродном субстрате (матрице) (Pt/C), воздействуя на наночастицы ультразвуком в воде в течение 5-10 минут, при этом образуется однородная суспензия. В качестве углеродного субстрата применяют сажу Vulcan XC-72. Затем 5 микrolитров этой суспензии помещают на стеклоуглеродный дисковый (GC) электрод и сушат на воздухе(?).

Все эти операции проводят в многосекционной камере в атмосфере азота, что предупреждает окисление адсорбированных атомов Cu при контакте с O₂.

Пример 2

Определение электрокаталитической активности покрытых золотой оболочкой наночастиц платины

Растворение платины из наночастиц платинового электрокатализатора на восстанавливающих кислород катодах можно предотвратить, если нанести от субмонослоя до монослоя золота на наночастицы платины. Так как золото окисляется при значительно более высоких положительных потенциалах, чем платина (0.75 В для Pt по сравнению с 1.3 В для Au), полагают, что в случае покрытого золотой оболочкой платинового электрокатализатора наблюдается позитивный сдвиг окисления платины. Такой позитивный сдвиг окисления платины отвечает за повышение стабильности, наблюдаемой при использовании покрытого золотой оболочкой платинового электрокатализатора.

Помимо отмеченной стабильности, неожиданно кинетика восстановления кислорода на платине, покрытой золотой оболочкой толщиной от субмонослоя до монослоя, почти идентична кинетике, наблюдаемой для платины. Следовательно, электрокаталитическая активность платины в этих покрытых золотой оболочкой электрокатализаторах остается незатронутой, не нарушается золотым покрытием. Аналогичный результат обнаружен, когда Pt(111) поверхность покрыта субмонослоем золота.

Устойчивость этих покрытых золотой оболочкой электрокатализаторов проверяют, подавая на наночастицы электрокатализатора потенциал, в процессе восстановления кислорода меняющийся в циклическом режиме от 0.7 вольт до 0.9 вольт. На Фигуре 1 показана активность Au/Pt/C электро катализатора до и после 10000 циклов напряжения (потенциала) (частота 100 мВ/с). На Фигуре 2 показаны вольтамперометрические кривые до и после 10000 циклов напряжения (частота 10 мВ/с).

Как показано на Фигурах, изменение активности после этих циклов по сравнению с активностью до них ничтожно. В частности, на Фигуре 1 показано, что изменение потенциала полуволн после 10000 циклов напряжения составляет менее 5 мВ. На Фигуре 2 видно, что изменения при образовании оксида после стольких циклов незначительны, это также указывает на стабильность электрокатализатора.

Также на этих покрытых золотой оболочкой электрокатализаторах проводят испытания, в течение 30000 циклов циклически изменяя потенциал от 0.6 В до 1.0 В.

При очень высоких значениях потенциала наблюдается характерный пик окисления золота в оксид золота (около 1.17V). Как известно, в отличие от золота превращение платины в соответствующий оксид происходит примерно при 0.65 В. Следовательно, характерный пик при ~1.17 В подтверждает присутствие золота на поверхности платины.

Таким образом, хотя описано то, что, как полагают в настоящее время, является предпочтительными вариантами настоящего изобретения, специалисты в данной

области техники понимают, что не отступая от сущности изобретения, можно осуществить другие и дополнительные варианты изобретения, и предполагается, что все такие дальнейшие модификации и изменения включены в объем Формулы изобретения.

Формула изобретения

1. Электрокатализатор восстановления кислорода, состоящий из покрытых золотом частиц металла, связанных с электропроводным носителем, причем покрытые золотом частицы металла представляют собой ядро из благородных металлов, по меньшей мере, частично инкапсулированное во внешнюю оболочку атомарной толщины из золота или сплава золота.

2. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.1, отличающийся тем, что внешнюю оболочку из золота выбирают из атомного субмонослоя, монослоя, бислоя, трислоя и их комбинации, атомов золота.

3. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.1, отличающийся тем, что внешняя оболочка состоит из золота в отсутствие других легирующих металлов.

4. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.1, отличающийся тем, что внешняя оболочка состоит из золота в присутствии одного или более легирующих металлов.

5. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.1, отличающийся тем, что внешняя оболочка состоит из атомного субмонослоя золота.

6. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.5, отличающийся тем, что субмонослой золота находится в комбинации с субмонослоем одного из или комбинации металлов, отличных от золота, при этом создается атомный монослой сплава золота.

7. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.6, отличающийся тем, что один или комбинацию металлов, отличных от золота, выбирают из класса переходных металлов.

8. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.7, отличающийся тем, что переходные металлы выбирают из группы, состоящей из палладия, платины, родия, иридия, рутения, осмия и их комбинации.

9. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.1, отличающийся тем, что содержащее благородный металл ядро состоит из металла, выбранного из группы, состоящей из платины, палладия, родия, иридия, рения, осмия и рутения.

10. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.9, отличающийся тем, что содержащее благородный металл ядро состоит из платины.

11. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.1, отличающийся тем, что содержащее благородный металл ядро имеет гомогенную композицию, содержащую два или более металлов, выбранных из группы, состоящей из платины, палладия, родия, иридия, рения, осмия, золота и рутения.

12. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.11, отличающийся тем, что содержащее благородный металл ядро состоит из платины и палладия.

13. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.1, отличающийся тем, что содержащее благородный металл ядро имеет гетерогенную композицию, содержащую два или более металлов, выбранных из группы, состоящей из платины, палладия, родия, иридия, рения, осмия, золота и рутения.

14. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.13, отличающийся тем, что содержащее благородный металл ядро состоит из платины в комбинации с одним или

более металлов, выбранных из группы, состоящей из палладия, родия, иридия, рения, осмия, золота и рутения.

15. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.14, отличающийся тем, что содержащее благородный металл ядро состоит из платины и палладия.

16. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.15, отличающийся тем, что содержащее благородный металл ядро состоит из внутреннего субъядра, содержащего палладий, причем указанное внутреннее субъядро, по меньшей мере, частично инкапсулировано во внешнюю субоболочку из платины.

17. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.16, отличающийся тем, что внешняя субоболочка из платины имеет атомарную толщину.

18. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.1, отличающийся тем, что содержащее благородный металл ядро имеет гомогенную композицию, содержащую один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из платины, палладия, родия, иридия, рения, осмия, рутения и золота, в комбинации с одним или более металлов, выбранных из группы, состоящей из переходных металлов первого ряда.

19. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.1, отличающийся тем, что содержащее благородный металл ядро имеет гетерогенную композицию, содержащую один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из платины, палладия, родия, иридия, рения, осмия, рутения и золота, в комбинации с одним или более металлов, выбранных из группы, состоящей из переходных металлов первого ряда.

20. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.19, отличающийся тем, что содержащее благородный металл ядро состоит из внутреннего субъядра, содержащего один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из переходных металлов первого ряда, причем указанное внутреннее субъядро, по меньшей мере, частично инкапсулировано во внешнюю субоболочку, состоящую из одного или более металлов, выбранных из группы, состоящей из платины, палладия, родия, иридия, рения, осмия и рутения.

21. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.20, отличающийся тем, что металлы из первого ряда переходных металлов выбирают из железа, кобальта и никеля.

22. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.20, отличающийся тем, что внешняя субоболочка состоит из платины.

23. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.20, отличающийся тем, что внутреннее субъядро состоит из одного или более металлов, выбранных из железа, кобальта и никеля, а внешняя субоболочка состоит из платины.

24. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.1, отличающийся тем, что размер покрытых золотой оболочкой частиц металла составляет примерно от одного нанометра до ста нанометров.

25. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.24, отличающийся тем, что размер покрытых золотой оболочкой частиц металла составляет примерно от трех до десяти нанометров.

26. Электрокатализатор восстановления кислорода по п.25, отличающийся тем, что размер покрытых золотой оболочкой частиц металла составляет примерно пять нанометров.

27. Электрокатализатор восстановления кислорода, состоящий из покрытых золотой оболочкой наночастиц платины, связанных с электропроводным носителем, причем указанные наночастицы содержат ядро из платины или сплава платины, по меньшей мере, частично инкапсулированное во внешнюю оболочку атомарной

толщины из золота или сплава золота.

28. Топливный элемент, содержащий:

(i) катод, на котором восстанавливается кислород, состоящий из электропроводного носителя, связанного с покрытыми золотой оболочкой частицами металлов, представляющими собой ядро из благородных металлов, по меньшей мере, частично инкапсулированное во внешнюю оболочку атомарной толщины из золота или сплава золота;

(ii) анод;

(iii) электропроводный контакт, связывающий катод, на котором восстанавливается кислород, с анодом; и

(iv) ионпроводящий электролит, находящийся во взаимном контакте с катодом, на котором восстанавливается кислород, и анодом.

29. Топливный элемент по п.28, отличающийся тем, что ядро, содержащее благородный металл, состоит из металла, выбранного из группы, состоящей из платины, палладия, родия, иридия, рения, осмия и рутения.

30. Топливный элемент по п.29, отличающийся тем, что ядро, содержащее благородный металл, состоит из платины.

31. Топливный элемент по п.28, отличающийся тем, что ядро, содержащее благородный металл, имеет гомогенную композицию, состоящую из двух или более металлов, выбранных из группы, состоящей из платины, палладия, родия, иридия, рения, осмия, золота и рутения.

32. Топливный элемент по п.31, отличающийся тем, что ядро, содержащее благородный металл, состоит из платины и палладия.

33. Топливный элемент по п.28, отличающийся тем, что ядро, содержащее благородный металл, имеет гетерогенную композицию, состоящую из двух или более металлов, выбранных из группы, состоящей из платины, палладия, родия, иридия, рения, осмия, золота и рутения.

34. Топливный элемент по п.33, отличающийся тем, что ядро, содержащее благородный металл, состоит из платины в комбинации с одним или более металлов, выбранных из группы, состоящей из палладия, родия, иридия, рения, осмия, золота и рутения.

35. Топливный элемент по п.34, отличающийся тем, что ядро, содержащее благородный металл, состоит из платины и палладия.

36. Топливный элемент по п.31, отличающийся тем, что ядро, содержащее благородный металл, состоит из внутренней субоболочки, содержащей палладий, причем указанная внутренняя субоболочка, по меньшей мере, частично инкапсулирована во внешнюю субоболочку из платины.

37. Топливный элемент по п.28, отличающийся тем, что ядро, содержащее благородный металл, имеет гомогенную композицию, состоящую из двух или более металлов, выбранных из группы, состоящей из платины, палладия, родия, иридия, рения, осмия, рутения и золота, в комбинации с одним или более металлов, выбранных из группы, состоящей из металла из первого ряда переходных металлов.

38. Топливный элемент по п.28, отличающийся тем, что ядро, содержащее благородный металл, имеет гетерогенную композицию, состоящую из двух или более металлов, выбранных из группы, состоящей из платины, палладия, родия, иридия, рения, осмия, рутения или золота, в комбинации с одним или более металлов, выбранных из группы, состоящей из металла из первого ряда переходных металлов.

39. Топливный элемент по п.28, отличающийся тем, что электропроводный

носитель является углеродным.

40. Топливный элемент по п.39, отличающийся тем, что электропроводный носитель представляет собой сажу, графитизированный уголь, графит, активированный уголь, углеродные нанотрубки или фуллерен.

41. Способ получения электроэнергии, включающий в себя:

(i) использование топливного элемента, содержащего:

(а) катод, на котором восстанавливается кислород, содержащий электропроводный носитель, связанный с покрытым золотой оболочкой ядром, по меньшей мере, частично инкапсулированным во внешнюю оболочку атомарной толщины из золота или сплава золота;

(б) анод;

(в) электропроводный контакт, связывающий катод, на котором восстанавливается кислород, с анодом; и

(г) ионпроводящий электролит, находящийся во взаимном контакте с катодом, на котором восстанавливается кислород, и анодом;

(ii) контактирование катода, на котором восстанавливается кислород, с кислородом; и

(iii) контактирование анода с источником горючего.

42. Способ по п.41, отличающийся тем, что источник горючего представляет собой газообразный водород.

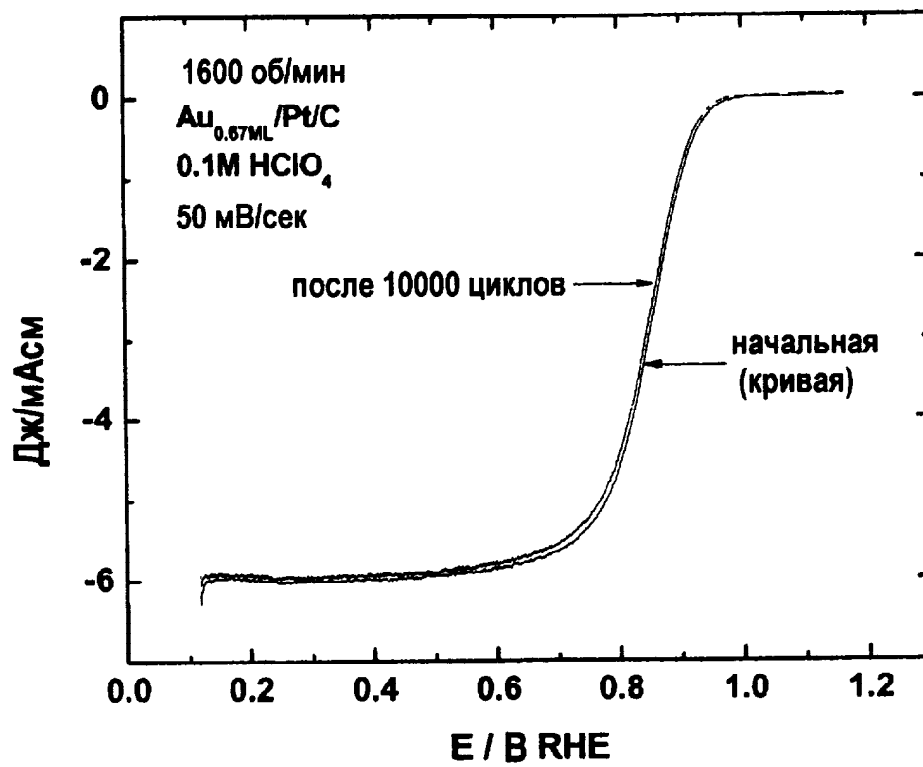
43. Способ по п.42, отличающийся тем, что газообразный водород получают риформингом метанола.

44. Способ по п.42, отличающийся тем, что газообразный водород получают риформингом метана.

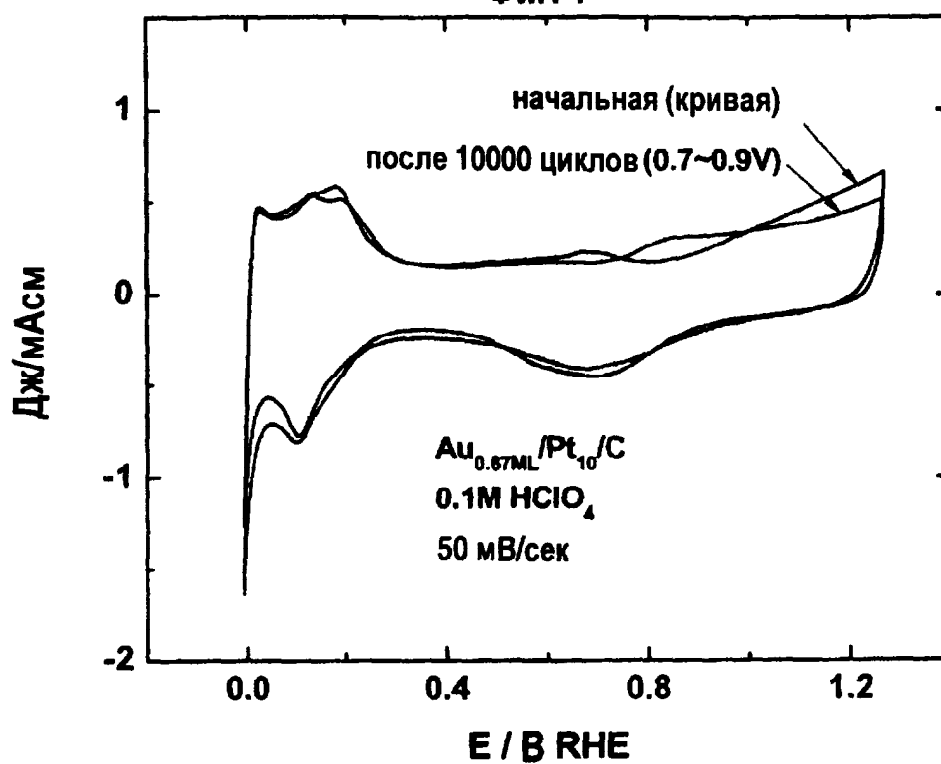
45. Способ по п.42, отличающийся тем, что газообразный водород получают риформингом бензина.

46. Способ по п.41, отличающийся тем, что источником горючего является спирт.

47. Способ по п.46, отличающийся тем, что спирт представляет собой метанол.



Фиг. 1



Фиг. 2