

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-262928  
(P2010-262928A)

(43) 公開日 平成22年11月18日(2010.11.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/86 (2006.01)	HO 1M 4/86 M	5HO18
HO 1M 4/88 (2006.01)	HO 1M 4/88 K	5HO26
HO 1M 8/10 (2006.01)	HO 1M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L 外国語出願 (全 71 頁)

(21) 出願番号 特願2010-105661 (P2010-105661)	(71) 出願人 00005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日 平成22年4月30日(2010.4.30)	
(31) 優先権主張番号 61/175,293	(71) 出願人 504327085 ナノシス・インコーポレイテッド Nanosys, Inc. アメリカ合衆国、94304 カリフォルニア州、パロ・アルト、ハノーバー・ストリート、2625
(32) 優先日 平成21年5月4日(2009.5.4)	(74) 代理人 110000338 特許業務法人原謙三国際特許事務所
(33) 優先権主張国 米国 (US)	(72) 発明者 村岡 将史 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
特許法第30条第1項適用申請有り 「FC EXPO 2010 第6回 国際 水素・燃料電池展」 主催者名 リード エグジビション ジャパン株式会社 開催日 2010年3月4日	
最終頁に続く	

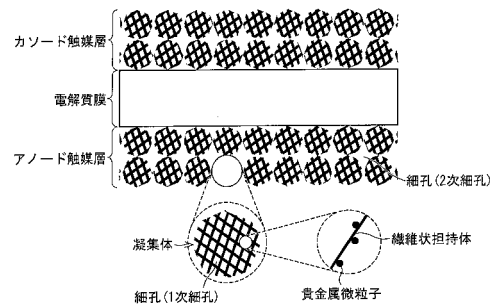
(54) 【発明の名称】 燃料電池用膜電極複合体に用いられる触媒層、それを用いる燃料電池用膜電極複合体、燃料電池、およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】コンパクトであるとともに発電特性が良好な触媒層、燃料電池用膜電極複合体、燃料電池、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】燃料電池用膜電極複合体に用いられる触媒層は、互いに隣り合う凝集体同士が細孔を設けた状態で接する複数の凝集体を含み、前記複数の凝集体のそれぞれは、繊維状の担持体に貴金属微粒子を担持させた複数の触媒が、互いに隣接し合う触媒同士の間細孔を設けた状態で集合して形成されており、前記複数の触媒のそれぞれは、当該触媒以外の複数の触媒と、複数点において接触している。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

燃料電池用膜電極複合体に用いられる触媒層であって、

前記触媒層は、互いに隣り合う凝集体同士が細孔を設けた状態で接する複数の凝集体を含み、

前記複数の凝集体のそれぞれは、繊維状の担持体に貴金属微粒子を担持させた複数の触媒が、互いに隣接し合う触媒同士の間細孔を設けた状態で集合して形成されており、

前記複数の触媒のそれぞれは、当該触媒以外の複数の触媒と、複数点において接触していることを特徴とする触媒層。

**【請求項 2】**

前記互いに隣り合う凝集体同士の間設けられた細孔の平均細孔径が、前記互いに隣り合う触媒同士の間設けられた細孔の平均細孔径よりも大きいことを特徴とする請求項 1 に記載の触媒層。

**【請求項 3】**

前記互いに隣り合う触媒同士の間設けられた細孔の平均細孔径が、60 nm 以上 250 nm 以下の値であり、

前記互いに隣り合う凝集体同士の間設けられた細孔の平均細孔径が、0.5 μm 以上 5 μm 以下の値であることを特徴とする請求項 2 に記載の触媒層。

**【請求項 4】**

互いに隣り合う凝集体同士に設けられた細孔のうち、その径が 0.5 μm 以上 5 μm 以下の範囲にある全ての細孔により形成される容量が、前記触媒層内に存在する全ての細孔により形成される容量の 0.5% 以上 5% 以下を占めることを特徴とする請求項 3 に記載の触媒層。

**【請求項 5】**

前記凝集体の面積円相当径の平均が、1 μm 以上 10 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒層。

**【請求項 6】**

前記繊維状の担持体は、平均直径が 300 nm 以下であり、かつ、アスペクト比が 10 以上 1350 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒層。

**【請求項 7】**

請求項 1 に記載の触媒層が、少なくとも、アノード触媒層およびカソード触媒層のいずれかとして含まれていることを特徴とする燃料電池用膜電極複合体。

**【請求項 8】**

請求項 7 の燃料電池用膜電極複合体を含むことを特徴とする燃料電池。

**【請求項 9】**

繊維状の担持体に貴金属粒子を担持させた疎水性の触媒と、プロトン導電性のポリマーとを、溶媒中に超音波分散させることで触媒分散液を作製し、その触媒分散液を基材に塗布することで触媒層を形成することを特徴とする、燃料電池用膜電極複合体に用いられる触媒層の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、燃料電池用膜電極複合体に用いられる触媒層等に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

従来の燃料電池用膜電極複合体に用いられる触媒層を開示する文献として、下記特許文献 1～4 を挙げることができる。

**【0003】**

特許文献 1～3 に開示されたナノワイヤベースの膜電極複合体は、高アスペクト比を有する担持体に貴金属を担持させたものを触媒層としている。また、特許文献 4 に開示され

10

20

30

40

50

た燃料電池用触媒電極は、ダイヤモンド微粒子を核としてナノ炭素材料を球状に成長させ、そのナノ炭素材料に白金族触媒を担持させることで形成されたマリモ状カーボンを含む触媒層を用いている。さらに、特許文献5は、一端が円錐形状を備えた特異な構造の単層カーボンナノチューブからなる単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体を炭素粒子に用いた固体高分子型燃料電池用電極を開示するものである。

【0004】

図18は、従来の触媒層の構造を示す図である。従来の触媒層は担持体材料で均一に満たされている。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第7,179,561号明細書(登録日:2007年2月20日)

【特許文献2】特表2008-523565号公報(公表日:2008年7月3日)

【特許文献3】特表2009-524567号公報(公表日:2009年7月2日)

【特許文献4】特開2008-66230号公報(公開日:2008年3月21日)

【特許文献5】WO2002/075831号公報(国際公開日:2002年9月26日)

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来の燃料電池用膜電極複合体に用いられる触媒層は、下記の問題点がある。

【0007】

〔特許文献1～3に関する問題点〕

触媒層の内部が均一に担持体で充填されているので、触媒層をコンパクトにするために触媒層内において担持体を高密度で充填すると、とたんに細孔径や気孔率が小さくなってしまい、物質拡散性が低下する。そして、このように物質拡散性が低下した触媒層を用いて高電流を取り出そうとすると、アノードの生成ガスの排出およびカソードの生成水排出が不十分となるとともに、燃料供給や空気供給も不十分となり、燃料電池の発電特性が低下しやすい。コンパクトな(つまり、薄い)触媒層は、プロトン拡散の長さは短いため、触媒層におけるプロトン伝導性の点において好都合であるけれども、触媒層がコンパクトだと、細孔径と気孔率を高い値に保つことが難しい。

30

【0008】

このように、特許文献1～3に開示された触媒層は、触媒層コンパクト化への要請と、燃料電池として要求される高発電特性への要請との間のトレードオフ関係を解決することが困難である。

【0009】

〔特許文献4に関する問題点〕

マリモ状カーボンの中に不導体のダイヤモンド粒子を含むため、燃料電池用触媒電極の電子導電度が下がってしまい、燃料電池の発電特性が低下してしまう。

40

【0010】

〔特許文献5に関する問題点〕

あるカーボンナノホーン集合体に含まれるカーボンナノホーンと、そのカーボンナノホーン集合体の中心核とは、1点のみで接触している。したがって、カーボンナノホーン同士の接触が途絶える可能性が高い。したがって、電子伝導性(発電特性)の低下を招来する可能性が高く、また、触媒層の構造としても不安定である。

本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、コンパクトであるとともに発電特性が良好な触媒層、燃料電池用膜電極複合体、燃料電池、およびその製

50

造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の目的を達成するため、本発明の燃料電池用膜電極複合体に用いられる触媒層は、互いに隣り合う凝集体同士が細孔を設けた状態で接する複数の凝集体を含み、前記複数の凝集体のそれぞれは、繊維状の担持体に貴金属微粒子を担持させた複数の触媒が、互いに隣接し合う触媒同士の間細孔を設けた状態で集合して形成されており、前記複数の触媒のそれぞれは、当該触媒以外の複数の触媒と、複数点において接触していることを特徴としている。

【0012】

本願発明に係る触媒層においては、互いに隣接し合う触媒同士の間細孔（1次細孔）が設けられている。また、互いに隣り合う凝集体同士の間にも、細孔（2次細孔）が設けられている。このように形成される1次細孔と2次細孔とを併せ持つことで、本願発明に係る触媒層は、燃料電池用膜電極複合体に用いられていた従来の触媒層に比べて、以下の利点を有している。

【0013】

まず、1次細孔のみで形成される従来の触媒層（特許文献1～3）に比べると、本願発明の触媒層は、1次細孔と2次細孔とを併せ持っているため、従来の触媒層よりも物質拡散性が優れている。

【0014】

また、本願発明の触媒層においては、複数の触媒のそれぞれが、当該触媒以外の複数の触媒と、複数点において接触している。

【0015】

したがって、本願発明の触媒層をコンパクトにするために、触媒層内に凝集体を高密度で集合させたり、あるいは凝集体内に高密度で触媒を集合させたりすると、1次細孔や2次細孔が小さくなってしまふものの、上述のように触媒同士が複数点接触している部位においては、より高い密度で触媒同士が接触することになり、発電特性の低下を防止できる。

【0016】

このように、本願発明の触媒層は、触媒層コンパクト化への要請と、燃料電池として要求される高発電特性への要請との間のトレードオフ関係を解決することができる。

【0017】

なお、触媒層における物質拡散性を向上させるため、触媒層を2次細孔のみで構成することも考え得る。しかしながらそのように構成すると、触媒層中に触媒を密に配置することができないため、触媒層が分厚くなり、かえって物質拡散性や電子伝導性が悪くなってしまい、現実的ではない。

【0018】

また、本願発明の触媒層を構成する凝集体や触媒は、ダイヤモンドのような不導体を用いることなく形成することができるので、不導体のダイヤモンド粒子を含む特許文献4の触媒層に比べれば、発電特性の点においてすぐれている。

【0019】

さらに、本願発明の触媒層における触媒層同士の複数点接触構造は、カーボンナノホーンと、カーボンナノホーン集合体の中心核とを1点のみで接触させる特許文献5の構成に比べ、電子伝導性および構造安定性の双方において優れている。

【0020】

上記の目的を達成するために、本発明の燃料電池用膜電極複合体に用いられる触媒層の製造方法は、繊維状の担持体に貴金属粒子を担持させた疎水性の触媒と、プロトン導電性のポリマーとを、溶媒中に超音波分散させることで触媒分散液を作製し、その触媒分散液を基材に塗布することで触媒層を形成することを特徴としている。

【0021】

10

20

30

40

50

超音波分散はせん断力がそれほど大きくないので、超音波分散を用いて触媒を分散させれば、触媒同士が集合して凝集体が形成される。そして、このように凝集体を形成すると、互いに隣接し合う触媒同士の間には細孔（1次細孔）が形成されるとともに、互いに隣り合う凝集体同士の間にも細孔（2次細孔）が形成される。また、複数の触媒のそれぞれは、当該触媒以外の触媒と複数点において接触した状態となる。

【0022】

つまり、疎水性の触媒と、プロトン導電性のポリマーとを、アルコール等の溶媒中に超音波分散させると、触媒が疎水性を有するため、溶媒と接触する面積が小さくなるように触媒同士が集合する。本来、繊維状の担持体が束状に配向し集合する形が、触媒と溶媒との接触面積が接触面積が最も小さくなるような凝集体の形状といえる。

10

【0023】

しかし、超音波分散を行うことにより、触媒は溶媒中でランダムに配向しているため、互いに隣接し合う触媒同士の間には1次細孔が設けられるとともに、複数の触媒のそれぞれは、当該触媒以外の触媒と複数点において接触した状態で凝集体が形成される。

【0024】

また、超音波分散は、ボールミル分散などの他の分散方法と比べてせん断力がそれほど大きくない為、溶媒中で形成された凝集体が破砕したり、触媒が再分散することがない。

【0025】

そして、このように得られた触媒の凝集体を含む触媒分散液を、電解質膜、カーボンペーパー、カーボクロス、PTFEシート等の基材に塗布することで、互いに隣り合う凝集体同士の間には2次細孔が設けられた状態で、凝集体が基材上に積層し触媒層が形成される。

20

【0026】

最後に、このように形成された触媒層を乾燥させ、1次細孔および2次細孔中の溶媒を蒸発させれば、1次細孔と2次細孔との連続性が実現される。

【0027】

なお、触媒層は、電解質膜に塗布せずとも、後述するような基材上に形成されることで、電解質膜と別個独立に流通し得るものである。

【0028】

たとえば、カーボンペーパーやカーボクロスなどの基材上に、触媒層を形成することで製造される「ガス拡散電極」は、触媒層と電解質膜とを別個独立に流通させるための一例である。なお、カーボンペーパーやカーボクロスは、一般的に、「ガス拡散層」と呼ばれている。また、PTFEシート等のプラスチック基材上に触媒層を形成した「触媒転写フィルム」も、触媒層と電解質膜とを別個独立に流通させるための一例である。

30

【0029】

上述の「ガス拡散電極」および「触媒転写フィルム」のいずれも、触媒分散液を基材上に塗布することで製造されている。触媒分散液の製造方法や、触媒分散液を基材上に塗布するための方法は、「触媒分散液を電解質膜に塗布する」場合と大差ないものである。

【0030】

そして、「ガス拡散電極」を電解質膜にホットプレスすれば、燃料電池用膜電極複合体を得ることができる。また、「触媒転写フィルム」を電解質膜にホットプレスし、プラスチック基材を剥離すれば、燃料電池用膜電極複合体を得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本願発明に係る触媒層を、アノード触媒層およびカソード触媒層の双方に用いた燃料電池用膜電極を示す図である。

【図2】本願発明に係る触媒層の効果を確認するために作製された比較例（比較例1）に係る燃料電池用膜電極複合体を示す図である。

【図3】本願発明に係る触媒層をアノード触媒層に用いた実施例（実施例1）に係る燃料電池用膜電極複合体を示す図である。

50

【図4】図4(a)は、図3に係る実施例1におけるアノード触媒層のSEM像であり、図4(b)は、図2に係る比較例1におけるアノード触媒層のSEM像である。

【図5】図3に係る実施例1と、図2に係る比較例1とのアノード分極試験の結果を示す図である。

【図6】図3に係る実施例1について、セル電圧の経時低下を示す図である。

【図7】図7(a)は、図4(a)のSEM像に対して、 $39 \times 44$ のメッシュ(単一メッシュの1辺の長さは $2.77 \mu\text{m}$ 、面積は $7.72 \mu\text{m}^2$ )を当てた図である。また、図7(b)は、図7(a)について、 $3 \mu\text{m}$ 以上の短径を有する凝集体を含むメッシュを、粒子毎に色分けして塗りつぶした図である。

【図8】図7(b)のうち、メッシュ部分のみを抜き出した図である。

【図9】凝集体の粒子径に関するヒストグラムである。

【図10】凝集体における粒子間の距離を導出するための参考図である。

【図11】図7において、凝集体間の間隙として形成される2次細孔を丸印で示した図である。

【図12】図3の実施例1において、アノード触媒層における細孔径の分布を示した図である。

【図13】図7(a)に基づいて凝集体の最大長径( $54 \mu\text{m}$ )を示した図である。

【図14】本願発明の触媒層の効果を確認するために作製された比較例(比較例2)の燃料電池用膜電極複合体を示した図である。

【図15】本願発明の触媒層をカソード触媒層に用いた実施例(実施例2)に係る燃料電池用膜電極複合体を示した図である。

【図16】図15に示す実施例2と、図14に示す比較例2とのカソード分極試験の結果を示した図である。

【図17】図17(a)は、図15に示す実施例2におけるカソード触媒層のSEM像であり、図17(b)は、図14に係る比較例2におけるカソード触媒層のSEM像である。

【図18】従来の触媒層の構造を示した図である。

【図19】ナノグラフィットで覆ったナノワイヤの表面に堆積した $1.67 \text{nm PtRu}(1:1)$ ナノ粒子を、異なる二つの倍率で撮影した透過型電子顕微鏡写真の画像である。

【図20】PtRu電気化学的触媒ナノ粒子の電流( $\text{mg}/\text{mA}$ )のプロットを、Ruに対する酸素の原子比率の関数として示した図である。

【図21】炭素及びナノワイヤ担持体に担持した本発明のPtRu電気化学的触媒ナノ粒子をX線回折した結果である。

【図22】本発明の一実施形態の、ナノワイヤに担持された電気化学的触媒の形成方法を示した図である。

【図23】電気化学的触媒における $0.5 \text{V}$ での電流を、Ru金属の比率として示した図である。

【図24】電気化学的触媒における $0.5 \text{V}$ での電流を、Pt金属の比率として示した図である。

【図25】EW1000ナフィオンイオノマーを用いた燃料電池におけるナノワイヤに結合したPtRu触媒の電圧及び出力密度(PD)を示した図である。

【図26】Pt触媒及びPtRu触媒の比率とナノワイヤ密度とを異ならせた、本発明の4種類のナノワイヤに結合した触媒のそれぞれについての、電流密度と電位対DHEとの関係を示すアノード分極化の結果である。

【図27】ナノワイヤに結合したPt触媒及びナノワイヤに結合したPtRu触媒に対する電流密度の関数としての電圧と出力密度とを比較(性能に対するEW1000ナフィオンの影響を含む)した図である。

【図28】本発明の濃度を異ならせた2種類のPt触媒結合ナノワイヤのカソード分極化を、Pt炭素結合触媒(TKK)と比較して示した図である。

10

20

30

40

50

【図 29】カーボンによって担持された PtRu 触媒 (TKK 及び 172-9D) における電位 (V) 対 DHE と電流密度との関係を、本発明の 3 種類のナノワイヤによって担持された PtRu 電気化学的触媒と比較して示した図である。

【図 30】SEM 画像を示した図である。

【図 31】細孔径の分布を示した図である。

【図 32】アノードの分極化性能を示した図である。

【図 33】アノードの分極化性能を示した図である。

【図 34】アノードの分極化性能と DMFC 性能を示した図である。

【図 35】耐久性テストを示した図である。

【図 36A】先進的な無機ナノワイヤ材料の成長工程を示した図である。

10

【図 36B】先進的な無機ナノワイヤ材料の成長工程を示した図である。

【図 36C】先進的な無機ナノワイヤ材料の成長工程を示した図である。

【図 37A】触媒ナノ粒子の形成に関する図である。

【図 37B】触媒ナノ粒子の形成に関する図である。

【図 38A】触媒ナノ粒子の特性に関する図である。

【図 38B】触媒ナノ粒子の特性に関する図である。

【図 39A】ナノワイヤに担持されたナノ触媒の活性に関する図である。

【図 39B】ナノワイヤに担持されたナノ触媒の活性に関する図である。

【図 40A】膜電極複合体 (MEA) の成長に関する図である。

【図 40B】膜電極複合体 (MEA) の成長に関する図である。

20

【図 40C】膜電極複合体 (MEA) の成長に関する図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明の一実施形態について説明すると以下の通りであるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0033】

〔1. 触媒層〕

本発明の理解を容易にするために、まず、図 1 を用いて本発明の触媒層の概略を説明する。

【0034】

30

図 1 は、本願発明に係る触媒層を、アノード触媒層およびカソード触媒層の双方に用いた燃料電池用膜電極を示す図である。図 1 に示すように、本願発明の触媒層は、複数の凝集体を含むものであり、互いに隣り合う凝集体同士は細孔 (2 次細孔) が設けられた状態で接している。

【0035】

さらに、各凝集体は、繊維状の担持体に貴金属微粒子を担持させた複数の触媒が、互いに隣接し合う触媒同士の間細孔 (1 次細孔) を設けた状態で集合して形成されている。複数の触媒のそれぞれは、当該触媒以外の触媒と複数点において接触している。

【0036】

本実施の形態の触媒層は、燃料電池用膜電極複合体に用いられる触媒層である。本実施の形態の触媒層の更に具体的な用途は特に限定されないが、例えば、アノード触媒層またはカソード触媒層として用いられることが好ましい。

40

【0037】

本実施の形態の触媒層は、互いに隣り合う凝集体同士が細孔 (以下、2 次細孔とも呼ぶ) を設けた状態で接する複数の凝集体を含んでいる。つまり、本実施の形態の触媒層では、互いに隣り合う凝集体の間細孔が形成されている。

【0038】

前記凝集体の形状としては特に限定されず、適宜所望の形状をとることが可能である。なお、ここに言う凝集体の形状とは、凝集体の外表面によって形成される形状が意図される。具体的に、前記凝集体の形状としては、球、円柱、角柱または錐体などが好ましい。

50

これらの形状の中では、球が更に好ましいといえる。なお、当該「球」の概念には、真球形状だけでなく、ラグビーボール状など、真球から外れた形状も含まれる。本実施の形態の触媒層では、1つの触媒層に含まれる複数の凝集体の形状は、同一である必要はない。例えば、球形の凝集体と他の形状の凝集体とを、1つの触媒層の中に混在させてもよい。複数の形状の凝集体を1つの触媒層の中に混在させる場合には、これらの形状の中に、少なくとも球が含まれることが好ましいといえる。

#### 【0039】

また、本実施の形態の触媒層では、1つの触媒層に含まれる複数の凝集体の大きさは、同一である必要はない。例えば、大きな凝集体と小さな凝集体とを、1つの触媒層の中に混在させてもよい。上記構成によれば、所望の形状および容積を備えた2次細孔を容易に形成することができる。具体的には、前記凝集体の面積円相当径の平均は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。なお、凝集体の面積円相当径とは、凝集体の投影面積と同じ面積を持つ円の直径が意図される。前記面積円相当径は公知の方法によって算出することが可能である。図9に示すように、前記面積円相当径は、従来の電界放出形走査電子顕微鏡によるSEM像を用いて算出することが可能である。SEM像から、凝集体の外縁部を決定し、外縁部に囲まれた領域(凝集体の投影面積に相当)の画素数をカウントする。SEM像の倍率を考慮した上で、画素数を元に面積を決定し、同じ面積を持つ円の直径を算出する。

10

#### 【0040】

前記凝集体は、隣り合う凝集体同士が細孔を形成するように接している。このとき、1つの凝集体に対して接している他の凝集体の数は限定されない。例えば、その数は1つであってもよいし、複数であってもよい。1つの凝集体に対して接している他の凝集体の数は、複数であることが好ましいといえる。

20

#### 【0041】

前記複数の凝集体のそれぞれは、繊維状の担持体に貴金属微粒子を担持させた複数の触媒が、互いに隣接し合う触媒同士の間細孔(以下、1次細孔とも呼ぶ)を設けた状態で集合して形成されている。

#### 【0042】

前記繊維状の担持体の形状は特に限定されないが、例えば、ナノワイヤ、ナノロッド、ナノチューブ、ナノリボン、または、これらの組み合わせなどであることが好ましい。なお、前記組み合わせとは、例えば、1つの担持体の一部分の形状がナノワイヤであって、他の部分の形状がナノチューブであるような場合が意図される。勿論、繊維状の担持体は、分岐形状であってもよい。

30

#### 【0043】

前記繊維状の担持体を形成する原料は特に限定されない。

#### 【0044】

例えば、担持体は、各種半導体材料(例えば、Si、Ge、Sn、Se、Te、B、C(ダイヤモンドを含む)、P、B-C、B-P(BP6)、B-Si、Si-C、Si-Ge、Si-SnおよびGe-Sn、SiC、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、AgF、AgCl、AgBr、AgI、BeSiN<sub>2</sub>、CaCN<sub>2</sub>、ZnGeP<sub>2</sub>、CdSnAs<sub>2</sub>、ZnSnSb<sub>2</sub>、CuGeP<sub>3</sub>、CuSi<sub>2</sub>P<sub>3</sub>、(Cu, Ag)(Al, Ga, In, Tl, Fe)(S, Se, Te)<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(Al, Ga, In)<sub>2</sub>(S, Se, Te)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>CO、または、これらの組み合わせ)によって形成されていることが好ましい。

40

#### 【0045】

また、担持体は、各種金属(例えば、金、ニッケル、パラジウム、イリジウム、コバル

50



ト、クロム、アルミニウム、チタン、スズ)、ポリマー、導電性ポリマー、セラミック、または、これらの組み合わせによって形成されていることが好ましい。

【0046】

また、担持体は、 $RuO_2$ 、 $SiC$ 、 $GaN$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $WC_x$ 、 $MoC_x$ 、 $ZrC$ 、 $WN_x$ 、および、 $MoN_x$  からなる群から選択される少なくとも1つ(Xは正の整数)によって形成されていることが好ましい。

【0047】

形状および原料の両方を考慮した場合には、前記繊維状の担持体は、カーボンナノファイバーや、カーボンナノチューブであることが好ましいといえる。

【0048】

前記繊維状の担持体の平均直径は特に限定されないが、例えば、平均直径が500nm以下であることが好ましく、平均直径が300nm以下であることが更に好ましい。なお、ここでいう平均直径とは、繊維状の担持体の横断面に外接する最小円の直径の平均値が意図される。担持体の平均直径はSEM像やTEM像を元に算出する方法や、その他の公知の方法によって算出することが可能である。前記繊維状の担持体のアスペクト比は特に限定されないが、例えば、アスペクト比が10以上1350以下であることが更に好ましい。当該アスペクト比は、前記繊維状の担持体の平均直径が500nm以下であるときに好ましいアスペクト比であり、前記繊維状の担持体の平均直径が300nm以下であるときに更に好ましいアスペクト比であるといえる。

【0049】

後述する実施例1で使用している高アスペクト比の担持体の太さは約40nmである。一方、実施例1の凝集体の最大長径は54 $\mu$ m(図13参照)である。ここで、担持体が屈曲しないと考えると、担持体がとり得る最大長さは凝集体の大きさと等しくなる。

【0050】

この理解に基づきアスペクト比を定義すると、

「アスペクト比」=「担持体の長さ」 $\div$ 「担持体の太さ」

=54 $\mu$ m $\div$ 40nm=1350 という数値となる。この1350という数値は、アスペクト比の上限値といえる。

【0051】

また、アスペクト比の数値範囲の中心値は、165と考えられる。当該中心値は、実施例1の触媒層中に含まれる凝集体の平均径6.6 $\mu$ m(図9参照)を、高アスペクト比担持体の太さ(40nm)で除算することにより(6.6 $\mu$ m $\div$ 40nm)、導出したものである。

【0052】

前記貴金属微粒子を形成する金属としては特に限定されないが、例えば、Pt、Au、Pd、Ru、Re、Rh、Os、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、V、Cr、Mo、W、合金、または、これらの混合物であることが好ましい。前記貴金属微粒子を形成する金属は、Pt、Ru、または、これらの混合物であることが更に好ましい。上記構成によれば、発電特性が良好な触媒層を形成することができる。

【0053】

前記複数の触媒のそれぞれは、当該触媒以外の複数の触媒(自身とは別の複数の触媒)と、複数点において接触している。接触している触媒の数は特に限定されず、複数個であればよい。例えば、複数の触媒が網目状に配置されることによって、個々の触媒が、複数の別の触媒に接触していることが好ましい。上記構成によれば、凝集体の構造を安定化させることができるとともに、所望の形状および大きさを有する1次細孔を容易に形成することができる。

【0054】

本実施の形態の触媒層では、前記互いに隣り合う凝集体同士の間には設けられた細孔(2次細孔)の平均細孔径が、前記互いに隣り合う触媒同士の間には設けられた細孔(1次細孔)の平均細孔径よりも大きいことが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0055】

より具体的には、前記互いに隣り合う凝集体同士の間には設けられた細孔（2次細孔）の平均細孔径は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。一方、前記互いに隣り合う触媒同士の間には設けられた細孔（1次細孔）の平均細孔径は、 $1\ \text{nm}$ 以上 $250\ \text{nm}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \text{nm}$ 以上 $250\ \text{nm}$ 以下であることが更に好ましく、 $60\ \text{nm}$ 以上 $250\ \text{nm}$ 以下であることが最も好ましい。

## 【0056】

具体的には、前記互いに隣り合う触媒同士の間には設けられた細孔（1次細孔）の平均細孔径が、 $60\ \text{nm}$ 以上 $250\ \text{nm}$ 以下の値であるときに、前記互いに隣り合う凝集体同士の間には設けられた細孔（2次細孔）の平均細孔径が、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下の値であることが更に好ましいが、これに限定されない。

## 【0057】

前記凝集体同士の間には設けられた細孔の平均細孔径、および、前記触媒同士の間には設けられた細孔の平均細孔径は、周知の方法に基づいて算出することが可能である。具体的には、図12に示すように、マイクロメトリクスインスツルメントコーポレーション製の自動ポロシメータ（AutoPore IV 9520）を用いて算出することが可能である。なお、算出方法の詳細に関しては、前記自動ポロシメータに貼付のプロトコールに従えばよい。特に、2次細孔の平均細孔径を算出する場合は、平均細孔径を計算する際の細孔径領域の下限を $250\ \text{nm}$ に設定し、算出する。

## 【0058】

本実施の形態の触媒層では、互いに隣り合う凝集体同士に設けられた細孔のうち、その径（平均細孔径）が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下の範囲にある全ての細孔によって形成される容量が、前記触媒層内に存在する全ての細孔により形成される容量の $0.5\%$ 以上 $5\%$ 以下であることが好ましい。

## 【0059】

本実施の形態の触媒層において、1次細孔と2次細孔との両方を含めた気孔率は特に限定されないが、例えば、 $70\%$ ～ $90\%$ であることが好ましい。下限値の根拠は、図4の（b）に記載のとおり、比較例1の気孔率が $69\%$ であるためである。また、数値範囲の中心値は、凡そ $80\%$ であるべきである。これは、実施例1の気孔率が $81\%$ であるためである（図4の（a）参照）。

## 【0060】

## 〔2. 燃料電池用膜電極複合体〕

本実施の形態の燃料電池用膜電極複合体は、本発明の触媒層を、少なくともアノード触媒層およびカソード触媒層の何れかとして含むものである。本実施の形態の燃料電池用膜電極複合体は、本発明の触媒層を、アノード触媒層として含むとともに、カソード触媒層としても含むものであることが更に好ましい。当該構成であれば、発電特性を更に良好にすることができる。

## 【0061】

本発明の触媒層に関しては、既に詳細に説明したので、ここではその説明を省略する。

## 【0062】

本実施の形態の燃料電池用膜電極複合体中に含まれるアノード触媒層およびカソード触媒層の数は特に限定されず、適宜、所望の数のアノード触媒層およびカソード触媒層を含むことができる。例えば、それぞれ1層のみを含むことも可能であるし、一方を1層のみ含み他方を複数層含むことも可能であるし、両方を複数層含むことも可能である。なお、アノード触媒層またはカソード触媒層を複数層含む場合には、全ての層が本発明の触媒層であってもよいし、一部の層のみが本発明の触媒層であってもよい。

## 【0063】

本実施の形態の燃料電池用複合体は、アノード触媒層およびカソード触媒層以外に、電解質膜を含むことが好ましい。電解質膜としては公知の電解質膜を用いることが可能であ

10

20

30

40

50

って、その具体的な構成は特に限定されない。また、本実施の形態の燃料電池用膜電極複合体中に含まれる電解質膜の数も特に限定されず、適宜、所望の数の電解質膜を含むことが可能である。

【0064】

図1に、本発明の燃料電池用膜電極複合体の一実施形態を示すが、本発明はこれに限定されない。

【0065】

図1に示すように、本実施の形態の燃料電池用膜電極複合体は、カソード触媒層およびアノード触媒層を備えているとともに、当該カソード触媒層とアノード触媒層との間に電解質膜が設けられている。そして、これら3つの構成のうち、カソード触媒層およびアノード触媒層の両方が、本発明の触媒層によって形成されている。

10

【0066】

アノード触媒層およびカソード触媒層の各々には、略球形の凝集体が含まれている。凝集体の各々は繊維状の担持体を含んでおり、当該担持体の表面上には貴金属微粒子が担持されている。そして、担持体に担持された貴金属微粒子が触媒として機能する。

【0067】

図1に示すように、触媒と触媒との間には細孔（1次細孔）が形成されており、凝集体と凝集体との間にも細孔（2次細孔）が形成されている。

【0068】

上記構成によって、発電特性が良好であるとともにコンパクトな燃料電池用膜電極複合体を実現することができる。

20

〔3．燃料電池〕

本実施の形態の燃料電池は、本発明の燃料電池用膜電極複合体を含むものである。

【0069】

本発明の燃料電池用膜電極複合体に関しては既に説明したので、ここでは、その説明を省略する。

【0070】

本実施の形態の燃料電池の種類は特に限定されないが、例えば、メタノール燃料電池、蟻酸燃料電池、エタノール燃料電池、水素燃料電池、または、エチレングリコール燃料電池であることが好ましい。

30

【0071】

本実施の形態の燃料電池中に含まれる燃料電池用膜電極複合体の数は特に限定されず、適宜、所望の数だけ含まれ得る。

【0072】

本実施の形態の燃料電池における燃料電池用膜電極複合体以外の構成としては、周知のあらゆる構成を用いることが可能である。

【0073】

〔4．燃料電池用膜電極複合体に用いられる触媒層の製造方法〕

本実施の形態の燃料電池用膜電極複合体に用いられる触媒層の製造方法は、以下の（1）および（2）の工程を有している。つまり、

40

（1）繊維状の担持体に貴金属粒子を担持させた疎水性の触媒と、プロトン導電性のポリマーとを、溶媒中に超音波分散させることで触媒分散液を作製する工程、

（2）前記触媒分散液を基材に塗布することで触媒層を形成する工程。

【0074】

まず、（1）の工程について説明する。

【0075】

前記繊維状の担持体に貴金属粒子を担持させた疎水性の触媒としては特に限定されず、既に説明した担持体と貴金属粒子との組み合わせにしたがって作製され得る全ての触媒を用いることが可能である。なお、担持体および貴金属粒子に関しては既に詳細に説明したので、ここでは、その説明を省略する。

50

## 【0076】

前記プロトン導電性のポリマーとしては特に限定されないが、例えば、イオノマー（例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸（具体的には、ナフィオン（登録商標）、Hyflon（登録商標）Ionionomer）など）、カルボキシル基含有パーフルオロカーボン（フレミオン（著作権）、ポリスチレンスルホン酸共重合体、ポリビニルスルホン酸共重合体、またはスルホン化イミドであることが好ましい。上記構成であれば、所望の形および大きさを有する1次細孔と2次細孔とを形成することができる。

## 【0077】

前記溶媒としては特に限定されないが、例えば、アルコールであることが好ましい。アルコールを用いる場合には、メタノール、エタノール、プロパノールまたはブタノールを用いることが好ましく、これらの中では、プロパノール（例えば、2-プロパノールなど）を用いることが更に好ましいといえる。上記構成であれば、所望の形および大きさを有する1次細孔および2次細孔を形成することができる。

10

## 【0078】

前記溶媒中には、上述した溶媒以外が含まれていてもよい。例えば、前記溶媒中には、水が含まれていることが好ましい。上記構成によれば、溶媒の極性を容易に調節することができるので、所望の形および大きさを有する1次細孔および2次細孔を形成することができる。含有される水の量は特に限定されないが、例えば、前記溶媒の体積の50%以下であることが好ましく、40%以下であることが更に好ましく、30%以下であることが更に好ましく、20%以下であることが更に好ましく、10%以下であることが最も好ましい。

20

## 【0079】

前記(1)の工程では、前記触媒とポリマーとを、前記溶媒中に超音波分散させる。当該超音波分散は、公知の超音波処理装置を用いて行うことが可能である。超音波処理を行う条件は特に限定されず、触媒とポリマーとを溶媒中に分散させ得る条件であれば良い。例えば、照射される超音波は、15kHz~400kHzであることが好ましく、30kHz~200kHzであることが更に好ましい。上記構成であれば触媒などが凝集することを過度に妨げることがないので、所望の形および大きさを有する1次細孔と2次細孔とを形成することができる。なお、超音波分散を行うときには、前記触媒、ポリマー、および溶媒を冷却しながら超音波分散することが好ましい。当該構成であれば、超音波処理によって溶媒の温度が上昇することを防ぐことができるので、触媒が凝集することを妨げることがない。それ故に、より効率よく、所望の1次細孔と2次細孔とを形成することができる。

30

## 【0080】

次いで、(2)の工程について説明する。

## 【0081】

前記(2)の工程では、前記触媒分散液を基材上に塗布する。

## 【0082】

前記基材としては特に限定されないが、例えば、電解質膜、ガス拡散層（具体的には、カーボンペーパー、カーボンクロスなど）、または、触媒転写フィルム（具体的には、PTFEシートに代表されるプラスチック基材など）を用いることが好ましい。

40

## 【0083】

基材を選択することによって、燃料電池用膜電極複合体からは独立した構成として流通させることができる。前記基材としてガス拡散層を用いる場合には、「ガス拡散電極」換言すれば「ガス拡散層上に形成された触媒層」を電解質膜にホットプレスすれば、燃料電池用膜電極複合体を得ることができる。また、「触媒転写フィルム電極」換言すれば「触媒転写フィルム上に形成された触媒層」を電解質膜にホットプレスし、触媒転写フィルム（例えば、プラスチック基材）を剥離すれば、燃料電池用膜電極複合体を得ることができる。

## 【0084】

50

前記触媒分散液を基材に塗布する方法としては特に限定されないが、例えば、スプレー塗布、ドクターブレードによる塗布、ブラシ塗布、または浸漬などが好ましい。上記構成によれば、均一な厚さを有する触媒層を容易に製造することができる。

【0085】

本実施の形態の燃料電池用膜電極複合体に用いられる触媒層の製造方法は、上述した(1)および(2)の工程以外の工程を有することも可能である。例えば、(2)の工程の後に、(3)触媒層を乾燥させる工程を有することが好ましい。上記構成によれば、1次細孔および2次細孔の中の溶媒を蒸発させることができ、その結果、1次細孔と2次細孔との連続性を実現することができる。

【0086】

前記(3)の工程の具体的な構成は特に限定されない。例えば、室温(約15 ~ 25)にて触媒層を乾燥させることも可能であるし、人工的に熱をかけることによって触媒層を乾燥させることも可能である(例えば、150 ~ 300、150 ~ 200)。所望の形および大きさを有する1次細孔および2次細孔を安定的に形成すること、触媒層に含まれるプロトン伝導性ポリマーの劣化を防ぐという観点からは、触媒層を乾燥させる温度は、低いほど好ましいといえる。

【0087】

〔実施例〕

< 1 . 比較例 1 >

図2は、本願発明に係る触媒層の効果を確認するために作製された比較例(比較例1)の燃料電池用膜電極複合体を示す図である。

【0088】

比較例1におけるカソード触媒層は、Pt担持カーボン触媒(carbon-supported Pt catalyst)、ナフィオン(登録商標)溶液、2-プロパノール、および水を分散させた触媒分散液を、電解質膜にスプレー塗布することで形成されたものである。また、アノード触媒層は、ナノワイヤによって担持されたPtRu触媒、ナフィオン(登録商標)溶液、2-プロパノール、および水をボールミルを用いて分散することによって得られた触媒分散液を、電解質膜にスプレー塗布することで得られたものである。

【0089】

なお、カソード触媒層およびアノード触媒層のいずれの形成においても、ナフィオン(登録商標)溶液として、シグマアルドリッチ製の5wt%のナフィオン(登録商標)溶液(品番274704 ナフィオン過フッ素化(perfluorinated)イオン交換樹脂、低脂肪族アルコール/H<sub>2</sub>O混合溶液中で5wt%)を用いた。

【0090】

< 2 . 実施例 1 >

図3は、本願発明の触媒層をアノード触媒層として用いた実施例(実施例1)の燃料電池用膜電極複合体を示す図である。

【0091】

実施例1におけるアノード触媒層は、ナノワイヤに担持されたPtRu触媒ナノワイヤによって担持されたPtRu触媒ナフィオン(登録商標)溶液、2-プロパノール、及び水を超音波分散することによって得られた触媒分散液を、電解質膜にスプレー塗布することで得られたものである。

【0092】

実施例1におけるカソード触媒層としては比較例1と同じものを用いたので、ここでは、その説明を省略する。

【0093】

< 3 . 各種解析結果 >

実施例1および比較例1の触媒層についてSEM(scanning electron microscope)像を取得し、各触媒層の構造を観察した。なお、SEM像は従来の電界放出型走査顕微鏡によって取得した。

10

20

30

40

50

## 【0094】

図4(a)は、図3に示す実施例1におけるアノード触媒層のSEM像であり、図4(b)は、図2に示す比較例1におけるアノード触媒層のSEM像である。

## 【0095】

また、図5は、図3に示す実施例1と、図2に示す比較例1とのアノード分極試験の結果を示す図である。

## 【0096】

図4(a)に示すSEM像によれば、アノード触媒層は、長径10 $\mu\text{m}$ 以上の凝集体構造を有する、ナノワイヤによって担持されたPtRu触媒が接触した不均一構造となることが判った。また、アノード触媒層の気孔率は、81%と計算された。同様の方法で作製した触媒層について、細孔径の分布を水銀圧入法によって測定したところ、ピークは147nmであることが判った。アノードに3mol/Lメタノール水溶液を供給し、カソードに水素を供給することによってアノードの分極特性を測定したところ、図5に示すように、0.45Vにおいて、34.0mA/cm<sup>2</sup>のメタノール酸化電流が得られた。なお、図5において、縦軸の値は水素の標準酸化還元電圧を基準とした電圧を示しており、横軸の値は電極面積当たりの電流密度を示している。

10

## 【0097】

図4(b)に示すSEM像によれば、触媒層は、長径が10 $\mu\text{m}$ 以上の凝集体構造がない均一構造となることが判った。触媒層の気孔率は、69%と計算された。アノードに3mol/Lメタノール水溶液を供給し、カソードに水素を供給することによってアノードの分極特性を測定したところ、図5に示すように、0.45Vにおいて、22.4mA/cm<sup>2</sup>のメタノール酸化電流が得られた。

20

## 【0098】

図5を参照すれば、同じ電位で比較した場合に、実施例1は、比較例1と比較して大きな電流を得ることができることがわかる。

## 【0099】

図6は、図3に示す実施例1について、セル電圧の経時的な低下を示す図である。

## 【0100】

1000時間の耐久性試験においても、100mA/cm<sup>2</sup>の電流において、セル電圧は9 $\mu\text{V}/\text{hr}$ 程度の低下しか示さず、高い長期信頼性を示した。また、実施例1は、200時間の初期作動の後においても高い信頼性を示している。

30

## 【0101】

図7(a)は、図4(a)のSEM像に対して、39 $\times$ 44のメッシュ(単一メッシュの1辺の長さは2.77 $\mu\text{m}$ 、面積は7.72 $\mu\text{m}^2$ )を当てた図である。また、図7(b)は、図7(a)について、3 $\mu\text{m}$ 以上の短径を有する凝集体を含むメッシュを、粒子毎に色分けして塗りつぶした図である。

## 【0102】

図8は、図7(b)のうち、メッシュ部分のみを抜き出した図である。

## 【0103】

図8において、全領域に対する塗りつぶされている領域の割合は、44.4%である。また、全領域に対する塗りつぶされていない領域(凝集体の無い領域)の割合は、55.6%である。

40

## 【0104】

図9は、凝集体の粒子径に関するヒストグラムである。

## 【0105】

ヒストグラムからは、凝集体の平均径(mean diameter)が6.6 $\mu\text{m}$ であり、メジアン径(median diameter)が6 $\mu\text{m}$ であり、モード径(mode diameter)が3 $\mu\text{m}$ であることがわかった。

## 【0106】

図10は、凝集体中の粒子間の距離を算出するための参考図である。

50

## 【0107】

凝集体が正三角形の角頂点に配置するように分布する場合を考えて、平均粒子間距離を以下のように算出した。

## 【0108】

凝集体の平均径は  $6.6 (\mu\text{m})$  であり、粒子間距離を  $x$  とすると、正三角形の面積 ( $S_1$ ) は、 $S_1 = \frac{3}{4} x (x + 6.6)^2$  となる。

## 【0109】

一方、正三角形の上で凝集体が占める面積 ( $S_2$ ) は、 $S_2 = (6.6 / 2)^2 \times 3.14 / 2 = 17.1 (\mu\text{m}^2)$  となる。

10

## 【0110】

図8の説明で触れたように、全面積に対して凝集体が占める面積の割合が  $44.4\%$  となるように粒子間距離を導出すると、粒子間距離は、 $2.8 \mu\text{m}$  となる。

## 【0111】

図11は、図7において凝集体間の間隙として形成される2次細孔を丸印で示した図である。各丸印の直径は、約  $5 \mu\text{m}$  である。

## 【0112】

図12は、図3に示す実施例1において、アノード触媒層における細孔径の分布を示す図である。細孔径の分布は、マイクロメトリクスインスツルメントコーポレーション製の自動ポロシメータ (Auto Pore IV 9520) を用いて測定した。

20

## 【0113】

この細孔径分布のデータに基づけば、2次細孔 ( $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ ) の総細孔容量は  $0.164 (\text{cm}^3 / \text{g} - \text{Pt})$  であり、1次細孔 ( $60 \sim 250 \text{nm}$ ) の総細孔容量は  $5.599 (\text{cm}^3 / \text{g} - \text{Pt})$  である。全細孔に対する2次細孔の割合は、 $2.8\%$  と計算される。

## 【0114】

図13は、図7(a)に基づいて凝集体の最大サイズ ( $54 \mu\text{m}$ ) を示した図である。

## 【0115】

< 4. 比較例2 >

図14は、本願発明の触媒層の効果を確認するために作製された比較例 (比較例2) の燃料電池用膜電極複合体を示す図である。

30

## 【0116】

比較例2においては、触媒材料の種類が異なる点を除いては、カソード触媒層を比較例1のアノード触媒層と同様に作製している。つまり、比較例1における触媒材料はナノワイヤによって担持された PtRu 触媒であるが、比較例2における触媒材料はナノワイヤによって担持された Pt 触媒である。その他、ナフィオン溶液、溶媒等は、比較例1のアノード触媒層と、比較例2のカソード触媒層とで同じである。

## 【0117】

また、比較例2においては、触媒材料の種類が異なる点を除いては、アノード触媒層を比較例1のカソード触媒層と同様に作製している。つまり、比較例1における触媒材料はカーボンによって担持された Pt 触媒であるが、比較例2における触媒材料はカーボンによって担持された PtRu 触媒である。その他、ナフィオン溶液、溶媒等は、比較例1のカソード触媒層と、比較例2のアノード触媒層とで同じである。カソードの分極特性を、アノードに水素、カソードに空気を供給することで測定したところ、 $0.45 \text{V}$  において  $138 \text{mA} / \text{cm}^2$  の酸化還元電流が得られた。

40

## 【0118】

< 5. 実施例2 >

図15は、本願発明の触媒層をカソード触媒層に用いた燃料電池用膜電極複合体の実施例 (実施例2) を示す図である。

## 【0119】

50

実施例 2 においては、触媒材料の種類が異なる点を除いては、カソード触媒層を実施例 1 のアノード触媒層と同様に作製している。つまり、実施例 1 における触媒材料はナノワイヤによって担持された PtRu 触媒であるが、実施例 2 における触媒材料はナノワイヤによって担持された Pt 触媒である。その他、ナフィオン溶液、溶媒等は、実施例 1 のアノード触媒層と、実施例 2 のカソード触媒層とで同じである。

【0120】

また、実施例 2 においては、アノード触媒層を、比較例 2 のアノード触媒層と同様に作製している。カソードの分極特性をアノードに水素、カソードに空気を供給することで測定したところ、0.45 V において  $192 \text{ mA/cm}^2$  の酸化還元電流が得られた。

【0121】

< 6. 各種解析結果 >

図 16 は、図 15 に示す実施例 2 と、図 14 に示す比較例 2 とのカソード分極試験の結果を示す図である。

【0122】

同じ電位で比較した場合、実施例 2 は、比較例 2 と比較して大きな電流が得られることがわかる。

【0123】

図 17 (a) は、図 15 に示す実施例 2 におけるカソード触媒層の SEM 像であり、図 17 (b) は、図 14 に示す比較例 2 におけるカソード触媒層の SEM 像である。

【0124】

本発明は、以下のように構成することも可能である。

【0125】

本発明の触媒層では、前記互いに隣り合う凝集体同士の間には設けられた細孔の平均細孔径が、前記互いに隣り合う触媒同士の間には設けられた細孔の平均細孔径よりも大きいことが好ましい。

【0126】

触媒層において、2次細孔径を1次細孔径と同程度のサイズとしたり、あるいは2次細孔径を1次細孔径よりも小さくしたりすると、凝集体同士の接触面積が大きくなる。この場合、凝集体と他の凝集体との界面の面積が大きくなってしまい、電子伝導度が低下してしまう。

【0127】

しかしながら、上記構成のように、2次細孔径の平均を1次細孔径の平均よりも大きな構成とすれば、凝集体と他の凝集体との界面の面積が小さくなり、電子伝導度を低下させることなく、発電特性を維持することができる。

【0128】

本発明の触媒層では、前記互いに隣り合う触媒同士の間には設けられた細孔の平均細孔径が、60 nm 以上 250 nm 以下であり、前記互いに隣り合う凝集体同士の間には設けられた細孔の平均細孔径が、0.5  $\mu\text{m}$  以上 5  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

【0129】

1次細孔径の平均値および2次細孔径の平均値を上記範囲の値とすることによって、触媒層のコンパクト化への要請と、燃料電池に要求される高発電特性への要請との間のトレードオフ関係を、よりの確に解決することができる。

【0130】

本発明の触媒層では、互いに隣り合う凝集体同士に設けられた細孔のうち、その径が 0.5  $\mu\text{m}$  以上 5  $\mu\text{m}$  以下の範囲にある全ての細孔によって形成される容量が、前記触媒層内に存在する全ての細孔によって形成される容量の 0.5 % 以上 5 % 以下を占めることが好ましい。

【0131】

2次細孔によって形成される容量を上述の範囲に設定することによって、触媒層のコンパクト化への要請と、燃料電池に要求される高発電特性への要請との間のトレードオフ関

10

20

30

40

50



係を、よりの確に解決することができる。

【0132】

本発明の触媒層では、前記凝集体の面積円相当径の平均が、 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0133】

凝集体の大きさと、1次細孔および2次細孔との大きさの間には、相関関係がある。たとえば、2次細孔は、凝集体同士の間には設けられる細孔であるため、凝集体が小さくなると細孔径や細孔容積が小さくなってしまい、物質の拡散性が悪くなってしまう。

【0134】

そこで、凝集体の面積円相当径の平均を $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下に設定することによって、燃料電池として要求される物質拡散性および電子伝導性の両方を担保できる程度に、凝集体の大きさを設定することができる。

10

【0135】

なお、面積円相当径は、たとえば、カソード触媒層、電解質膜、およびアノード触媒層が積層される方向から凝集体を投射したときに得られる投射像に基づいて算出されるものである。また、面積円相当径は、Heywood径と同義である。

【0136】

本発明の触媒層では、前記繊維状の担持体は、平均直径が $300\text{nm}$ 以下であり、かつ、アスペクト比が10以上1350以下であることが好ましい。

【0137】

繊維状の担持体の平均直径およびアスペクト比と、凝集体の大きさの間には、相関関係がある。つまり、繊維状の担持体の平均直径が大きすぎると、繊維状の担持体の比表面積が小さくなるため、繊維状の担持体の表面に貴金属触媒微粒子を多量に担持した場合、貴金属触媒微粒子同士が近接し、貴金属触媒微粒子の凝集が進んでしまう。これにより、繊維状の担持体表面に担持される貴金属触媒微粒子の量を高めることができなくなる。そのため、所望の電池特性を得るために必要な量の貴金属触媒微粒子を含む触媒層を形成した場合、触媒層が厚くなってしまい、物質拡散性が低下したり、イオン伝導抵抗が大きくなり、燃料電池の発電特性が低下してしまう可能性がある。

20

【0138】

また、繊維状担持体のアスペクト比が高すぎたり低すぎたりすると、物質拡散性および電子伝導性の双方を両立できる程度の大きさを有する凝集体が形成されない。

30

【0139】

そこで、繊維状の担持体について、平均直径を $300\text{nm}$ 以下とし、かつ、アスペクト比を10以上1350以下の範囲に設定することにより、燃料電池として要求される物質拡散性および電子伝導性の両方を担保できる程度に、凝集体の大きさを設定することができる。

【0140】

本発明の燃料電池用膜電極複合体は、本発明の触媒層が、少なくとも、アノード触媒層およびカソード触媒層のいずれかとして含まれていることを特徴としている。

【0141】

上記構成によれば、発電特性が良好であるとともにコンパクトな燃料電池用膜電極複合体を実現することができる。

40

【0142】

本発明の燃料電池は、本発明の燃料電池用膜電極複合体を含むことを特徴としている。

【0143】

上記構成によれば、発電特性が良好であるとともにコンパクトな燃料電池用膜電極複合体を実現することができる。

【0144】

以下に記載する内容は、本件出願の優先権主張の基礎となる米国仮出願（出願番号61/175,293）の明細書および請求項等に記載された内容である。当該内容は、本件出願の請求

50

項に係る発明を理解する上で参考にされるべきである。勿論、以下に記載される内容は、本発明に含まれる。仮出願明細書に記載されていた「発明の分野」、「背景技術」などの項目名は、既に記載済みの項目との混同を避けるため、以下の記載においては削除している。

【 0 1 4 5 】

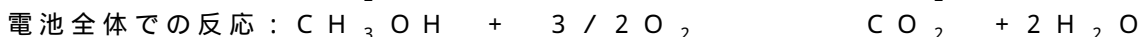
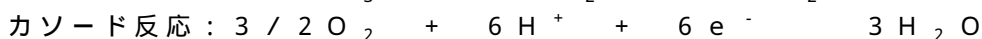
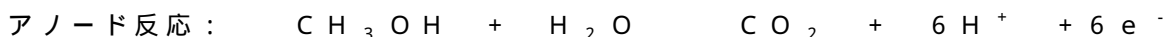
本発明はナノ粒子を含む電気化学的触媒粒子に関するものであり、膜電極複合体や燃料電池にて使用し得る。

【 0 1 4 6 】

燃料電池は、水素やメタノールのような燃料の化学的エネルギーを電気エネルギーに直接変換する装置である。燃料電池の基本的な物理的構造あるいは構築ブロックは、両側に多孔性のアノードおよび多孔性のカソードと接触する電解質層である。通常燃料電池では、燃料（メタノールや水素など）は、アノード触媒に供給され、そこで燃料分子はプロトン（メタノール燃料電池の場合は、それに加えて二酸化炭素）に変換され、当該プロトンは、プロトン交換膜を通過して燃料電池のカソード側へ運ばれる。カソード触媒において、プロトン（電子のない水素原子など）は酸素イオンと反応して水となる。アノード側からカソード側へ導電線を結ぶことによって、アノード側における水素やメタノールのような燃料から離れた電子はカソード側へ移動し、酸素と結合して酸素イオンを作り、これによって電気を生み出す。アノード側の水素またはメタノール燃料を電気化学的に酸化してカソード側の酸素を還元することで作動する燃料電池は、その高変換効率、低公害、軽量、高エネルギー密度から、魅力のある電源である。

【 0 1 4 7 】

直接型メタノール燃料電池（DMFC）においては、液体メタノール（ $\text{CH}_3\text{OH}$ ）が水の存在下にてアノードで酸化され、 $\text{CO}_2$ と、水素イオンと、燃料電池の電気出力として外部の回路を通過する電子とを生成する。水素イオンは電解質を通過して、空気からの酸素及び外部の回路からの電子と反応し、アノードにおいて水を作り出し、回路を完成させる。



1990年代の初頭に開発された当初は、DMFCはその効率と出力密度の低さ、及びその他の問題点のために、採用されなかった。触媒の改良やその他の近年の開発により、出力密度は二十倍になり、効率は最終的には40%に達しうる。これらの電池は約50~120にてテストされた。このように動作温度が低いこと、および燃料改質装置を必要としないことから、DMFCは、携帯電話、ノート型パソコン、カメラ、その他の消費者製品さらには自動車用動力装置に至る、超小型から中規模のサイズでの応用に適している。DMFCの欠点の一つは、低温下でメタノールを水素イオンと二酸化炭素とに酸化するためにはより高活性の触媒を必要とすることであり、これは通常、高価な白金（および/またはルテニウム）触媒をさらなる量必要とすることを意味する。

【 0 1 4 8 】

DMFCは通常、一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）に対する高い耐性と反応性ことから、ルテニウム（ $\text{Ru}$ ）を触媒要素として用いる必要がある。 $\text{Ru}$ は水を分解して酸素種（oxygenated species）を生成し、これはメタノールから作られた $\text{CO}$ を酸化して $\text{CO}_2$ にするのを容易にする。既存のDMFCの中には、ナノメートルサイズの2種類の金属からなる $\text{PtRu}$ 粒子を、体積に対する表面積の比の高さから、電気酸化触媒として用いるものもある。 $\text{PtRu}$ ナノ粒子は通常、炭素担持体（カーボンブラック、フラーレン煤、脱硫カーボンブラックなど）上に置かれ、充填粒子複合触媒構造を作り出す。 $\text{PtRu}$ 炭素充填粒子複合材（ $\text{Pt:Ru carbon packed particle composite}$ ）を作るのもっとも一般的に用いられる技術は、白金とルテニウムとを含む溶液に炭素担持体を含浸し、その後熱還元を行うことである。

【 0 1 4 9 】

多孔性電極の領域において、燃料電池反応物質、電解質、活性PtRuナノ粒子、炭素担持体のあいだに、多相の界面や接点が形成される。この界面の性質が、燃料電池の電気化学的性能において重要な役割を果たす。充填粒子複合材における触媒粒子部位の一部だけが活用されることが多い。これは、他の部位は反応物質に近づけないか、炭素担持体網状組織（電子経路）及び/または電解質（プロトン経路）と繋がっていないからである。さらに、活性の高まった触媒（燃料電池用に適した性質を改善したPtRu触媒を含む）が求められている。

#### 【0150】

一つの実施形態において、本発明は電気化学的触媒ナノ粒子を提供する。適切には、ナノ粒子は一つまたは複数の金属を含んでおり、ナノ粒子の当該金属の一つに対する酸素の原子比率は、約3～約6（適切には、約3.6～約5、約3.6～約4、あるいは、約3.6）である。適切には、ナノ粒子は約1nm～約10nmのサイズである。

10

#### 【0151】

実施形態のいくつかの例においては、電気化学的触媒ナノ粒子は、Pt、Au、Pd、Ru、Re、Rh、Os、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、V、Cr、Mo、Wのうちの一つまたは複数の金属、およびそれらの合金または混合物を含んでいる。適切には、ナノ粒子はPtRuを含む。そのような適切な実施形態においては、Ruに対する酸素の比率は、約3.6～6、金属ルテニウムの比率は約30%未満、金属白金の比率は、約70%～90%である。実施形態の一例において本発明が提供するPtRu電気化学的触媒ナノ粒子は、ナノ粒子におけるRuに対する酸素原子の比率が、約3～約6であり、金属ルテニウムの比率は約30%未満、金属白金の比率は、約70%～90%である。適切には、PtRuナノ粒子は、 $3.923$  超の格子定数を持つ。他の実施形態において、PtRuナノ粒子は、結晶サイズが2.2nm未満である。ナノ粒子は窒素を適切量含む。

20

#### 【0152】

他の実施形態において、本発明は担持された電気化学的触媒を提供する。触媒担持体の例としては、カーボンブラック、カーボンパウダー（架橋されたカーボンパウダーを含む）、ナノワイヤ、カーボンパウダーナノワイヤ（ナノワイヤパウダーとも呼ぶ）複合物が挙げられる。適切には、電気化学的触媒は一つまたは複数の金属を含むナノ粒子を含み、一つまたは複数の金属に対する当該ナノ粒子の酸素の原子比率は約3～約6の範囲にある。ナノ粒子のサイズと組成との例を、本明細書を通して記述する。適切な実施形態においては、ナノワイヤ担持電気化学的触媒のナノワイヤは、 $RuO_2$ 、 $SiC$ 、 $GaN$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $WC_x$ 、 $MoC_x$ 、 $ZrC$ 、 $WN_x$ 、および、 $MoN_x$  ナノワイヤからなる群から選ばれ、 $x$ は正の整数である。実施形態のいくつかの例において、本発明は担持された電気化学的触媒を提供し、当該電気化学的触媒はPtRuナノ粒子を含み、当該ナノ粒子におけるRuに対する酸素の原子比率は、約3～約6であり、金属ルテニウムの比率は約30%未満、金属白金の比率は、約70%～90%である。適切には、PtRuナノ粒子は、 $3.923$  超の格子定数を持つ。他の実施形態において、PtRuナノ粒子は、結晶サイズが2.2nm未満である。ナノ粒子は窒素を適切量含む。

30

#### 【0153】

他のいくつかの実施形態において、本発明の提供する膜電極集合体(MEA)は、本発明の電気化学的触媒ナノ粒子を含む。当該電気化学的触媒ナノ粒子は、適切には、カーボンブラック、カーボンパウダー（架橋されたカーボンパウダーを含む）、ナノワイヤ、ナノワイヤパウダー複合物に担持された触媒である。さらに、本発明は当該MEAを含む燃料電池を提供する。

40

#### 【0154】

本発明はまた、カーボンブラック、カーボンパウダー（架橋されたカーボンパウダーを含む）、ナノワイヤ、ナノワイヤパウダー複合物に担持された触媒を含む、担持されたPtRu電気化学的触媒ナノ粒子を形成する方法を提供する。適切には、当該ナノ粒子におけるRuに対する酸素の原子比率は、約3～約6であり、金属ルテニウムの比率は約30

50

%未満、金属白金の比率は、約70%~90%である。適切には、上記方法は $\text{RCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ 、エチレングリコール、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{NaOH}$ を組み合わせ形成されたPtRuコロイド溶液を提供する工程を含む。この溶液はその後、担持体、例えばナノワイヤの懸濁液（例えば炭素含有ナノワイヤ）に加えられてナノワイヤPtRuコロイド溶液を形成する。その後、当該ナノワイヤPtRuコロイド溶液のpHの数値を下げ、その後、ナノワイヤ担持PtRu電気化学的触媒ナノ粒子を回収する。適切には、上記pHを、約18時間のあいだに11へ、次いでpHを7へ、次いでpHを4へ、次いでpHを1へと下げる。

【0155】

本発明のさらなる実施形態、特徴、長所、およびさまざまな実施形態の構造と作用は、添付する図面を参照しつつ、以下で詳述する。

10

【0156】

添付する図面を参照しつつ、本発明について述べる。図面において、同じ参照番号は、同じあるいは機能的に類似した構成を示す。ある構成が最初に登場した図面は、対応する参照番号の左端の数字で示される。

【0157】

図19に示すのは、ナノグラファイトで覆ったナノワイヤの表面に堆積した1.67nm PtRu(1:1)ナノ粒子を、異なる二つの倍率で撮影した透過型電子顕微鏡写真の画像である。

【0158】

図20は、PtRu電気化学的触媒ナノ粒子の電流(mg/mA)のプロットを、Ruに対する酸素の原子比率の関数として示したものである。

20

【0159】

図21は、炭素及びナノワイヤ担持体に担持された本発明のPtRu電気化学的触媒ナノ粒子をX線回折した結果を示す。

【0160】

図22は、本発明の一実施形態の、ナノワイヤ担持電気化学的触媒の形成方法を示す。

【0161】

図23は、電気化学的触媒における0.5Vでの電流を、Ru金属の比率として示している。

30

【0162】

図24は、電気化学的触媒における0.5Vでの電流を、Pt金属の比率として示している。

【0163】

図25は、EW1000ナフィオンイオノマーを用いた燃料電池における、ナノワイヤに結合したPtRu触媒の電圧及び出力密度(PD)を示している。

【0164】

図26は、Pt触媒及びPtRu触媒とナノワイヤ密度の比率とを異ならせた、本発明の4種類のナノワイヤ結合触媒のそれぞれについての、電流密度と電位対DHEとの関係を示すアノード分極化の結果である。

40

【0165】

図27は、Pt及びPtRuのナノワイヤ結合触媒に対する電流密度の関数としての電圧と出力密度との比較(性能に対するEW1000ナフィオンの影響を含む)を示している。

【0166】

図28は、本発明の濃度を異ならせた2種類のPt触媒結合ナノワイヤのカソード分極を、Pt炭素結合触媒(TKK)と比較しながら示している。

【0167】

図29は、2種類のカーボンによって担持されたPtRu触媒(TKKと172-9D)における電位対DHEと電流密度との関係を、本発明の3種類のナノワイヤによって担

50

持された PtRu 電気化学的触媒と比較しながら示している。

【0168】

図30は、SEM画像を示している。

【0169】

図31は、細孔径分布を示している。

【0170】

図32は、アノードの分極化性能を示している。

【0171】

図33は、アノードの分極化性能を示している。

【0172】

図34は、アノードの分極化性能とDMFC性能とを示している。

【0173】

図35は、耐久性テストを示している。

【0174】

図36Aは、蒸気・液体・固体(VLS)法を用いて、直径分布が約30nm~40nm、アスペクト比が約100:1にて成長させたコアシェルナノワイヤを示している。

【0175】

図36Bは、ナノグラファイトシェルと結合した浸炭シリコンコアシェルナノワイヤであり、ナノワイヤ構造の結晶性と統一性が維持されている浸炭シリコンコアシェルナノワイヤを示している。

【0176】

図36Cは、最終的な「鳥の巣」構造であって、高い結晶性と共有結合とを有することから、高い導電性と安定性とを達成している。とげ付きのナノグラファイトシェルによって、約125 m<sup>2</sup>/g以上のブルナウアーエメットテラー表面積(BET)が達成された。

【0177】

図37A及び37Bは、粒子サイズ、サイズ分布及び組成をそれぞれ独立して調整した触媒ナノ粒子である(TEM画像)。EDX分析によれば、PtとRuとの比率は1:1であり、PtRu粒子は1~3nm(平均2nm)の範囲に調整されている。

【0178】

図38Aおよび38Bは、XRDによって性質決定された触媒ナノ粒子を示しており、具体的には、粒子径2.7nm(XRD)>2.1nm(TEM)である金属PtRu粒子と、PtとRuとの組成が1:1であるPtRu固体溶液を示す回折ピークとを示している。

【0179】

図39Aおよび39Bは、ナノワイヤに担持されたPtRuと、メタノール酸化活性とを示している。小さなPtRuサイズがナノワイヤ担持体上で維持され、触媒金属の含有量をナノワイヤ担持体上において通常30%のPtRuに調整し、ナノワイヤ担持体においてナノ粒子を均一に分布し(TEM)、40、0.5V、PtRu/NW 2.5x > PtRu/Cの条件下でナノワイヤに担持されたPtRu触媒を用いてMORの高い全活性を達成した。

【0180】

図40A~40Cは、触媒を高活用する、性能が向上したMEAである。ナノワイヤによって担持された触媒層の細孔のサイズ分布はイオノマー輸送に最適化されており、ナノワイヤの平均細孔サイズは160nmであり、細孔サイズが30nm未満の細孔はなく、カーボンブラックの平均細孔サイズは36nmであり、細孔サイズが50nm以上の細孔はない。図40Bは、ナノワイヤによって担持された触媒を持つ触媒層に均一に分布するイオノマーを示す。それに対し、図40Cに示すように、炭素によって担持された触媒を持つ層では、イオノマーの大きな塊が観察された。これらの特徴のために、3つの相の境界面積全体が大きくなり、したがって、ナノワイヤによって担持された触媒は、炭素によって担持された触媒に比べて、触媒をより活用することができる。

10

20

30

40

50

## 【0181】

本明細書において図示及び記載された特定の実施例はあくまでも本発明の例であり、それ以外の点においては、いかなるかたちでも本発明の範囲を限定するものではない。実際、簡略化のために、従来の電子技術、製造法、半導体装置、及びナノワイヤ（NW）、ナノロッド、ナノチューブ、ナノリボン技術、及びシステムの他の機能的な面（及びシステムの個々の動作要素の要素）は、本明細書では詳述しない。さらに、簡略化のため、本明細書では本発明はナノワイヤに関連するものとして記述されることが多いが、本発明には他の類似の構造も含まれる。

## 【0182】

ナノワイヤについて多く言及されるが、本明細書中に記述する技術は、他のナノ構造（例えばナノロッド、ナノチューブ、ナノテトラポッド、ナノリボン及び/またはそれらの組み合わせ）にも適用しうる。また、炭素ベースの層（結晶ナノグラファイトコーティングや、非平面炭素（non-basal plane carbon）のような非結晶炭素を含む）をさまざまな物質の表面に作るができる。上記さまざまな物質としては、従来のファイバー及びファイバー構造、平坦な、曲面の、あるいはでこぼこの表面、及び金属、半導体、セラミック発泡体、網状金属や網状セラミックのようなさまざまな物質が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

## 【0183】

本明細書中の「アスペクト比」とは、ナノ構造の第一軸の長さを、第二軸と第三軸との長さの平均で割ったものであって、第二軸と第三軸とは、その長さが互いにほぼ等しい二つの軸のことである。例えば、完全な棒のアスペクト比とは、その長軸を、長軸に垂直な（長軸に対する法線上にある）断面の直径で割ったものである。

20

## 【0184】

「ヘテロ構造」との用語は、ナノ構造に関して使われたときには、少なくとも2種類の異なったかつ/または区別しうる物質によって特徴付けられるナノ構造を指す。通常、ナノ構造の一つの領域は第一の種類物質を含み、ナノ構造の他の領域は第二の種類物質を含む。他の実施形態では、ナノ構造は第一の物質からなるコアと第二（あるいは第三など）の物質からなるシェルとを含み、異なる種類の物質は、例えばナノワイヤの長軸や、分岐ナノ結晶の腕の長軸や、ナノ結晶の中心の周囲に、放射状に分布している。シェルは、隣接する物質を完全には覆ってなくてもシェルと見なされ、ナノ構造は、隣接する物質を完全に覆ってなくてもヘテロ構造と見なされる。例えば、一つの物質からなるコアを第二の物質からなる複数の小さな島が覆うナノ結晶は、ヘテロ構造である。他の実施形態では、ナノ構造において、異なる種類の物質は異なる場所に分布している。例えば、物質の種類はナノワイヤの主軸（長軸）に沿って分布しているか、あるいは分岐ナノ結晶の腕の長軸に沿って分布している。ヘテロ構造内の異なる領域は全く異なる物質を含み、あるいは異なる領域は基礎物質を含む。

30

## 【0185】

本明細書中の「ナノ構造」とは、大きさが、約500nm未満、例えば約200nm未満、約100nm未満、約50nm未満、あるいはさらに約20nm未満の、少なくとも一つの領域あるいは特有の大きさを持つ構造のことである。通常、上記領域あるいは上記特有の大きさは、上記構造の最短の軸に沿っている。そのような構造の例としては、ナノワイヤ、ナノロッド、ナノチューブ、分岐ナノ結晶、ナノテトラポッド、トライポッド、バイポッド、ナノ結晶、ナノドット、量子ドット、ナノ粒子、分岐テトラポッド（例えば無機 dendrimer）などがある。ナノ結晶は、物質の性質において実質的に同質であってもよいし、あるいは他の実施形態においては異質であってもよい（例えば、ヘテロ構造）。ナノ構造は、例えば、実質的に結晶性であってもよいし、実質的に単結晶性であってもよいし、多結晶性、アモルファス、あるいはそれらの組み合わせであってもよい。一つの観点においては、ナノ構造の三つの大きさのうち一つは、約500nm未満、例えば約200nm未満、約100nm未満、約50nm未満、あるいはさらに約20nm未満である。

40

50

## 【0186】

本明細書中の「ナノワイヤ」という用語は、一般的に、細長い導電性あるいは半導電性の物質（あるいは本明細書で述べる他の物質）であって、少なくとも一つの断面が500nm未満、好ましくは100nm未満であり、アスペクト比（長さ：幅）が10よりも大きい、好ましくは50よりも大きい、さらに好ましくは100よりも大きいものを意図する。

## 【0187】

本発明のナノワイヤは、物質の性質において実質的に同質であってもよいし、あるいは他の実施形態においては異質であってもよい（例えば、ヘテロ構造）。ナノワイヤは基本的に、従来から存在する一つまたは複数のいかなる物質からも作ることができ、例えば実質的に結晶性であっても、実質的に単結晶性であっても、多結晶であっても、アモルファスであっても、あるいはそれらの組み合わせであってもよい。ナノワイヤの直径はさまざまであってもよいし、あるいは実質的に均一であってもよい。直径が実質的に均一であるとは、直径の変動が最大の領域かつ長さ寸法が少なくとも5nm（例えば、少なくとも10nm、少なくとも20nm、あるいは少なくとも50nm）の領域において、直径の変動が約20%未満（例えば、約10%未満、約5%未満、あるいは約1%未満）であることを意図する。通常、直径は、ナノワイヤの両端から（例えば、当該ナノワイヤの中心部20%、40%、50%または80%を通して）計られる。ナノワイヤは直線であってもよいし、あるいはその長軸の全長あるいは一部において曲がったり折れていたりしていてもよい。他の実施形態では、ナノワイヤあるいはその一部は、二次元または三次元の量子閉じ込めを示すことができる。

## 【0188】

そのようなナノワイヤの例としては、国際特許出願公開WO 02/17362、WO 02/48701、WO 01/03208に記載された半導体ナノワイヤ、カーボンナノチューブ、及びその他の細長い導電性あるいは半導電性の同サイズの構造が挙げられる。これらの文献は参照によって本明細書に援用される。

## 【0189】

本明細書中の「ナノロッド」という用語は、一般的に、ナノワイヤに類似した細長い導電性あるいは半導電性の物質（あるいは本願に記載した他の物質）であって、そのアスペクト比（長さ対幅）がナノワイヤのアスペクト比よりも小さいものを意図する。二本またはそれ以上のナノロッドをその横軸に沿って繋げ、このようにして繋がったナノロッドが電極間の全長に及んでもよい。あるいは、二本またはそれ以上のナノロッドをその横軸に沿って一直線に並べるとともに、繋がりはないように、上記二本またはそれ以上のナノロッドの端のあいだに小さな隙間を設けてもよい。この場合、電子は、あるナノロッドから他のナノロッドへ、小さな隙間を越えることによって流れる。上記二本またはそれ以上のナノロッドは、実質的に一直線に並べられて、電子が電極間を移動するときの通路を作るようにしてもよい。

## 【0190】

ナノワイヤ、ナノロッド、ナノチューブ、ナノリボンにはさまざまな種類の材料を用いることができる。上記材料としては半導体材料があり、その例としてはSi、Ge、Sn、Se、Te、B、C（ダイヤモンドを含む）、P、B-C、B-P（BP<sub>6</sub>）、B-Si、Si-C、Si-Ge、Si-Sn、Ge-Sn、SiC、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、AgF、AgCl、AgBr、AgI、BeSiN<sub>2</sub>、CaCN<sub>2</sub>、ZnGeP<sub>2</sub>、CdSnAs<sub>2</sub>、ZnSnSb<sub>2</sub>、CuGeP<sub>3</sub>、CuSi<sub>2</sub>P<sub>3</sub>、(Cu、Ag)(Al、Ga、In、Tl、Fe)(S、Se、Te)<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(Al、Ga、In)<sub>2</sub>(S、S

10

20

30

40

50

e、Te)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>CO、及びそのような半導体の二つまたはそれ以上の適切な組み合わせが挙げられる。

【0191】

ナノワイヤは他の物質、例えば、金、ニッケル、パラジウム、イリジウム (iridium)、コバルト、クロミウム、アルミニウム、チタニウム、錫などの金属、金属合金、ポリマー、導電性ポリマー、セラミック、及び/またはそれらの組み合わせから作られてもよい。その他の既知のあるいはのちに開発されるだろう導電性あるいは半導体材料を用いてもよい。

【0192】

本発明のナノワイヤは、有機ポリマー、セラミック、カーバイドやニトリドのような無機半導体、酸化物 (TiO<sub>2</sub> 又は ZnO)、カーボンナノチューブ、生物に由来する繊維タンパク質のような化合物などから作られてもよい。例えば、ある実施形態においては、半導体ナノワイヤのような無機ナノワイヤが用いられる。半導体ナノワイヤは、IV族、II-III-V族、あるいはII-VI族半導体あるいはその酸化物の多数から作られてもよい。ある実施形態では、ナノワイヤは導電性が半導電性であって、カーバイド、ニトリド、または酸化物である金属材料を含む。その例としては、RuO<sub>2</sub>、SiC、GaN、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、WC<sub>x</sub>、MoC<sub>x</sub>、ZrC、WN<sub>x</sub>、MoN<sub>x</sub> が挙げられる。本明細書を通して、「x」という下付き文字は、化学式で用いられたときは、すべての正の整数 (例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10) を指す。ナノワイヤは、弱酸で劣化しない材料から作られることによって、さまざまな種類の燃料電池の反応剤に対応できるようにすることが適切である。本発明のナノワイヤは、カーボンナノチューブを含んでいてもよいし、明確に除外 (expressly exclude) していてもよく、いくつかの実施形態では、「ウィスカー」または「ナノウィスカー」、特に直径100nmを超える、あるいは直径、約200nmを超えるウィスカーを除外していてもよい。

【0193】

他の観点では、上記半導体はドーパントを含んでいてもよい。当該ドーパントは、周期表のIII族から選ばれるp型ドーパント、周期表のV族から選ばれるn型ドーパント、B、Al及びInからなる群から選ばれるp型ドーパント、P、As及びSbからなる群から選ばれるn型ドーパント、周期表のII族から選ばれるp型ドーパント、Mg、Zn、Cd及びHgからなる群から選ばれるp型ドーパント、周期表のIV族から選ばれるp型ドーパント、C及びSiからなる群から選ばれるp型ドーパント、Si、Ge、Sn、Se及びTeからなる群から選ばれるn型ドーパントからなる群から選ばれる。既知の他のドーパント材料や今後開発されるドーパント材料を用いてもよい。

【0194】

さらに、上記ナノワイヤあるいはナノリボン、カーボンナノチューブ、あるいは導電性もしくは半導電性有機ポリマー材料 (ペンタセンや遷移酸化金属など) からなるナノチューブを含んでもよい。

【0195】

本明細書中の空間的な記述 (「上方に」、「下方に」、「上に」、「下に」、「てっぺんに」、「底に」など) は描写のためだけに用いられており、本発明の装置はいかなる方向やいかなる方法で空間的に配置されてもよい。

【0196】

ナノ材料は、さまざまな異なる方法によって形成されてきた。例えば、溶液をベースにした界面活性剤を媒介させて結晶成長を行って、量子ドットのような球形の無機ナノ材料や、ナノロッドやナノテトラポッドのような細長いナノ材料を形成する方法が記載されてきた。ナノ材料を形成するには、気相法を含む他の方法も用いられてきた。例えば、シランガスをレーザ熱分解することによってシリコンナノ結晶が形成されている。

【0197】

他の方法としては、基板をベースにした合成方法があり、その例としては、グリーンらによる文献 ("Low-temperature wafer scale production of ZnO nanowire arrays," L. Gr

10

20

30

40

50



eene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. Johnson, Y. Zhang, R. Saykally, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 3031-3034, 2003)に記載されたZnOナノワイヤを低温合成する方法や、触媒金粒子を用いるより高い温度でのVLS法などがある。上記触媒金粒子は、コロイドとして、あるいは熱せられることによって粒子を形成する薄膜として、堆積される。このようなナノワイヤを形成するVLS法は、例えば、国際特許出願公開WO 02/017362に記載されている。この国際特許出願公開の開示は、参照によりその全体があらゆる目的で本願に援用される。

【0198】

ナノ構造は、異なる材料に適用しうる多数の便利な方法のいずれによっても形成され、そのサイズを調整され得る。例えば、さまざまな組成のナノ結晶の合成は、例えばPeng et al. (2000) "Shape Control of CdSe Nanocrystals" *Nature* 404, 59-61; Puntès et al. (2001) "Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt" *Science* 291, 2115-2117; USPN 6,306,736 to Alivisatos et al. (October 23, 2001) entitled "Process for forming shaped group III-V semiconductor nanocrystals, and product formed using process;" USPN 6,225,198 to Alivisatos et al. (May 1, 2001) entitled "Process for forming shaped group II-VI semiconductor nanocrystals, and product formed using process;" USPN 5,505,928 to Alivisatos et al. (April 9, 1996) entitled "Preparation of III-V semiconductor nanocrystals;" USPN 5,751,018 to Alivisatos et al. (May 12, 1998) entitled "Semiconductor nanocrystals covalently bound to solid inorganic surfaces using self-assembled monolayers;" USPN 6,048,616 to Gallagher et al. (April 11, 2000) entitled "Encapsulated quantum sized doped semiconductor particles and method of manufacturing same;" and USPN 5,990,479 to Weiss et al. (November 23, 1999) entitled "Organoluminescent semiconductor nanocrystal probes for biological applications and process for making and using such probes."に記載されている。

【0199】

さまざまなアスペクト比を持つナノワイヤ（直径を調整したナノワイヤを含む）を成長させるのは、例えばGudixen et al. (2000) "Diameter-selective synthesis of semiconductor nanowires" *J. Am. Chem. Soc.* 122, 8801-8802; Cui et al. (2001) "Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires" *Appl. Phys. Lett.* 78, 2214-2216; Gudixen et al. (2001) "Synthetic control of the diameter and length of single crystal semiconductor nanowires" *J. Phys. Chem. B* 105,4062-4064; Morales et al. (1998) "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires" *Science* 279, 208-211; Duan et al. (2000) "General synthesis of compound semiconductor nanowires" *Adv. Mater.* 12, 298-302; Cui et al. (2000) "Doping and electrical transport in silicon nanowires" *J. Phys. Chem. B* 104, 5213-5216; Peng et al. (2000) "Shape control of CdSe nanocrystals" *Nature* 404, 59-61; Puntès et al. (2001) "Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt" *Science* 291, 2115-2117; USPN 6,306,736 to Alivisatos et al. (October 23, 2001) entitled "Process for forming shaped group III-V semiconductor nanocrystals, and product formed using process;" USPN 6,225,198 to Alivisatos et al. (May 1, 2001) entitled "Process for forming shaped group II-VI semiconductor nanocrystals, and product formed using process;" USPN 6,036,774 to Lieber et al. (March 14, 2000) entitled "Method of producing metal oxide nanorods;" USPN 5,897,945 to Lieber et al. (April 27, 1999) entitled "Metal oxide nanorods;" USPN 5,997,832 to Lieber et al. (December 7, 1999) "Preparation of carbide nanorods;" Urbau et al. (2002) "Synthesis of single-crystalline perovskite nanowires composed of barium titanate and strontium titanate" *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 1186; and Yun et al. (2002) "Ferroelectric Properties of Individual Barium Titanate Nanowires Investigated by Scanned Probe Microscopy" *Nanoletters* 2, 447に記載されている。

10

20

30

40

50

## 【 0 2 0 0 】

ある実施形態では、本発明のナノワイヤは、これらの細長い構造を基板表面に成長させるか合成させることによって形成される。例えば、US特許出願公開No. US-2003-008989-9-A1には、固体基板に付着した金のコロイドから半導体ナノワイヤの均一な集合を気相エピタキシー法を用いて成長させる方法が開示されている。Greene et al. ("Low-temperature wafer scale production of ZnO nanowire arrays", L. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. Johnson, Y. Zhang, R. Saykally, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 3031-3034, 2003)には、溶液をベースにした、より低温のワイヤ成長工程を用いてナノワイヤを合成する代替法が開示されている。他の細長いナノ材料を合成するために、さまざまな他の方法が用いられる。その例としては米国特許番号 5,505,928、6,225,198、6,306,736に開示された界面活性剤をベースにしてより短いナノ材料を合成する方法や、カーボンナノチューブを生成する既知の方法（例えば、US-2002/0179434 to Dai et al. を参照）や、成長用基板を用いずにナノワイヤを成長させる方法（例えば、Morales and Lieber, *Science*, V.279, p. 208 (Jan. 9, 1998)を参照）がある。本明細書で述べるように、これらの異なる材料のいずれかあるいはすべてを、本発明においてナノワイヤを形成する際に用いることができる。用途によっては（For some applications）、形成される基板または品物を最終的に何に用いるかに応じて、さまざまな種類のIII-V族、II-VI族、IV族半導体を用いることができる。一般的には、そのような半導体ナノワイヤは、例えば本明細書に援用したUS-2003-0089899-A1に記載されている。

## 【 0 2 0 1 】

分岐ナノワイヤ（例えば、ナノテトラポッド、トライポッド、バイポッド、分岐テトラポッド）の成長は、例えば、Jun et al. (2001) "Controlled synthesis of multi-armed CdS nanorod architectures using monosurfactant system" *J. Am. Chem. Soc.* 123, 5150-5151; and Manna et al. (2000) "Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals" *J. Am. Chem. Soc.* 122, 12700-12706に記載されている。

## 【 0 2 0 2 】

ナノ粒子の合成は、例えばUSPN 5,690,807 to Clark Jr. et al. (November 25, 1997) entitled "Method for producing semiconductor particles"; USPN 6,136,156 to El-S-hall, et al. (October 24, 2000) entitled "Nanoparticles of silicon oxide alloys;" USPN 6,413,489 to Ying et al. (July 2, 2002) entitled "Synthesis of nanometer-sized particles by reverse micelle mediated techniques;" and Liu et al. (2001) "Sol-Gel Synthesis of Free-Standing Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Nanoparticles" *J. Am. Chem. Soc.* 123, 4344に記載されている。ナノ粒子の合成は、ナノ結晶やナノワイヤや分岐ナノワイヤの成長について述べた上記の引用文献にも記載されており、それらの文献では得られるナノ構造のアスペクト比は、約1.5未満である。

## 【 0 2 0 3 】

コアシェルナノ構造ヘテロ構造、すなわちナノ結晶及びナノワイヤ（ナノロッドなど）のコアシェルヘテロ構造の合成は、例えばPeng et al. (1997) "Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electro nic accessibility" *J. Am. Chem. Soc.* 119, 7019-7029; Dabbousiet al. (1997) "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites" *J. Phys. Chem. B* 101, 9463-9475; Manna et al. (2002) "Epitaxial growth and photochemical annealing of graded CdS/ZnS shells on colloidal CdSe nanorods" *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7136-7145; and Cao et al. (2000) "Growth and properties of semiconductor core/shell nanocrystals with InAs cores" *J. Am. Chem. Soc.* 122, 9692-9702に記載されている。同様の手法は、他のコアシェルナノ構造の成長にも適用できる。

## 【 0 2 0 4 】

ナノワイヤの長軸に沿って異なる材料が異なる部位に分布しているナノワイヤヘテロ構

10

20

30

40

50

造の成長は、例えばGudiksen et al. (2002) "Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics" Nature 415, 617-620; Bjork et al. (2002) "One-dimensional steep-lechase for electrons realized" Nano Letters 2, 86-90; Wu et al. (2002) "Block-by-block growth of single-crystalline Si/SiGe superlattice nanowires" Nano Letters 2, 83-86; and US patent application 60/370,095 (April 2, 2002) to Empedocles entitled "Nanowire heterostructures for encoding information."に記載されている。同様の手法は、他のヘテロ構造の成長にも適用できる。

#### 【0205】

本明細書に記載するように、また共譲渡された2005年11月21日出願の仮出願No. 60/738,100 (その全内容は参照によって本明細書に援用される)に記載するように、複数のシェルを持つナノワイヤ構造も製造することができる。その例としては、導電性内核ワイヤ(ドーブされていてもされていなくてもよい)(例えば、電子伝達に必要な導電性を与えるため)と、触媒(及び/またはポリマー電解質)とを結合させる(bind)のに適した表面を提供する一つまたは複数の外殻層を挙げることができる。例えば、一実施形態では、最も外側のシェル層をシリコンカーバイドに変換することによって、触媒(及び/またはポリマー電解質)を結合させる表面(SiC)を提供し、導電性カーボンナノチューブに必要な導電性が付与された多層あるいは多壁のカーボンナノチューブ(MWNT)を形成してもよい。これに代わる実施形態では、核は大量にドーブした材料(例えばドーブしたシリコン)から成り、その核の上にカーバイドやニトリドのような材料(例えばSiC)でできたシェルを形成してもよい。シリコンを核の材料として用いることによって、シリコンナノワイヤの製造に関して知られている広範な経験的知識と製造基盤とを活用することができる。SiC、WC、MoCのようなカーバイドシェルあるいは混合カーバイド(例えばW<sub>2</sub>SiC)を、制御された表面反応を用いて核材料の周囲に形成してもよい。SiC、WC、MoCは、導電性が高く、化学的に安定であることが知られている。さらに、これらの材料は、メタノール酸化に際してPtのような貴金属に似た触媒性質を持っていることが判明しており、そのため、ナノワイヤの「鳥の巣」MEAの性能をさらに高めることができる。シェルの前駆材料は、原子層堆積(ALD)によって核ナノワイヤ表面(例えばシリコン)上に堆積され、その後、例えば高温カーボサーマル反応によってカーバイドへ変換されてもよい。

#### 【0206】

本発明の実施に際して用いることができるナノワイヤの例としては、カーボン含有ナノワイヤが挙げられ、この例としては米国特許出願公開No. 2007-0212538及び2007年6月12日に出願された米国特許出願No. 11/808,760 (U.S. Patent Application No. 11/808,760, filed June 12, 2007)に記載されているものが挙げられる。両文献の開示内容のすべては、どのような目的であっても、参照により本明細書に援用される。米国特許出願公開No. 2007-0212538及びNo. 11/808,760に開示しているように、適切な実施形態においては、ナノワイヤは相互に連結したナノワイヤの網状組織を作ることができる。このナノワイヤの網状組織は複数のナノワイヤ構造を有し、ナノグラファイトの板の形状をしたカーボンベースの構造がさまざまなナノワイヤコアに付くことによって、上記ナノワイヤ構造を結び付ける。

#### 【0207】

ナノワイヤが高密度に密集した構造は、ナノグラファイトの板がナノワイヤ同士を結びつものもそうでないものも、本明細書を通して「鳥の巣」構造とも呼ばれる。この構造は細孔構造を有しており、ナノワイヤとナノグラファイトの板との間の細孔のサイズは、メソ細孔やマクロ細孔であることが適切である。本明細書でいう「メソ細孔」は、マイクロ細孔(直径約2nm未満と定義される)よりも大きく、マクロ細孔(直径、約50nmよりも大きいと定義される)よりも小さく、そのため、約30nmよりも大きく約200nmよりも小さい直径の細孔サイズである。ナノワイヤ同士が結ばれているナノワイヤの網状組織300には、マイクロ細孔が実質的には存在しない、つまり、マイクロ細孔(直径約2nm未満)が全細孔の約0.1%未満しかないことが適切である。

## 【0208】

## 〔電気化学的触媒〕

一つの実施形態において、本発明は電気化学的触媒ナノ粒子（本明細書を通して、ナノ粒子、触媒ナノ粒子、触媒とも呼ぶ）を提供する。適切には、電気化学的触媒ナノ粒子は、一つまたは複数の金属を含む。本明細書に記載する方法を用いて形成した電気化学的触媒ナノ粒子は、ナノ粒子における金属の一種に対する酸素の原子比率が、約2～約6である。本発明でいう「原子比率」とは、ある要素の原子の数の、他の要素の原子の数に対する比率である。例えば、ナノ粒子における金属の一種に対する酸素の原子比率は、ナノ粒子における金属の一種の原子の数に対する、ナノ粒子における酸素の原子の数の比率を意味する。適切には、原子比率は、ナノ粒子の主要な構成金属に対する、ナノ粒子の酸素の原子の数として得られる。

10

## 【0209】

適切には、ナノ粒子における一つまたは複数の金属に対するナノ粒子の酸素の原子比率は、約2.5～6の範囲、例えば約3～約6、約3.1～約6、約3.2～約6、約3.3～約6、約3.4～約6、約3.5～約6、約3.6～約6、約3.7～約6、約3.8～約6、約3.9～約6、約4～約6、約4.1～約6、約4.2～約6、約4.3～約6、約4.4～約6、約4.5～約6、約4.6～約6、約4.7～約6、約4.8～約6、約4.9～約6、約5～約6、約5.1～約6、約5.2～約6、約5.3～約6、約5.4～約6、約5.5～約6、約5.6～約6、約5.7～約6、約5.8～約6、あるいは約5.9～約6の範囲にある。本明細書でいう「約」とは、数値について用いられたときには、その数値の±10%の範囲内の数値を含むことを示す。例えば、「約5」は4.5～5.5の範囲を含む。別の実施形態では、ナノ粒子における一つまたは複数の金属に対するナノ粒子の酸素の原子比率は、約3～5の範囲、例えば約3.1～約5、約3.2～約5、約3.3～約5、約3.4～約5、約3.5～約5、約3.6～約5、約3.7～約5、約3.8～約5、約3.9～約5、約4.0～約5、約4.1～約5、約4.2～約5、約4.3～約5、約4.4～約5、約4.5～約5、約4.6～約5、約4.7～約5、約4.8～約5、約4.9～約5の範囲、あるいは約3～約4、例えば、約3.1～約4、約3.2～約4、約3.3～約4、約3.4～約4、約3.5～約4、約3.6～約4、約3.7～約4、約3.8～約4、約3.9～約4、または約3.6の範囲にある。

20

30

## 【0210】

適切には、上記電気化学的触媒ナノ粒子の少なくとも一つの金属は、Pt、Au、Pd、Ru、Re、Rh、Os、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、V、Cr、Mo、Wのうち一つ以上及びその合金または混合物からなる群より選ばれる。例えば、上記電気化学的触媒ナノ粒子は、適切にはPtとRuとの混合物を含み、適切にはPtRuナノ粒子である。

## 【0211】

本明細書中の「ナノ構造」とは、大きさが、約500nm未満、適切には、約200nm未満、約100nm未満、約50nm未満、約20nm未満、あるいは、約10nm未満の、少なくとも一つの領域あるいは特有の大きさを持つ、粒子、結晶、球、あるいは他の形状の構造を意図する。適切には、本発明の電気化学的触媒ナノ粒子の大きさのすべては、約50nm未満であり、適切には約1nm～約30nm、約1nm～約20nm、約1nm～約10nm、約1nm～約9nm、約1nm～約8nm、約1nm～約7nm、約1nm～約6nm、約1nm～5nm、約1nm～約4nm、約1nm～約3nm、あるいは約1nm～約2nm、例えば、約1nm、約2nm、約3nm、約4nm、約5nm、約6nm、約7nm、約8nm、約9nm、あるいは約10nmである。

40

## 【0212】

適切には、本発明の電気化学的触媒ナノ粒子はPtRuを含み、Ruに対する酸素の原子比率は、約3～約6、適切には約3.6～約6、約3.6～約5、約3.6～約4、あるいは約3.6である。

50

## 【0213】

本発明の電気化学的触媒ナノ粒子（電気化学的触媒ナノ粒子の一つまたは複数の金属（例えばRu）に対する酸素の原子比率が約3.0よりも大きい（例えば、約3.6～約6））は、電極（アノードを含む）として使われたときには、より高い触媒活性を示す。電極として使われたときとは、メタノール燃料電池のような燃料電池の膜電極複合体（MEA）の一部として使われたときを含む。

## 【0214】

本発明の電気化学的触媒ナノ粒子に対して行った物理的性質決定（X線回折とX線光電分光法を含む）によれば、当該ナノ粒子の金属（例えばRu）に対する当該ナノ粒子の酸素の原子比率は、約3よりも大きく、適切には、約3.6よりも大きい。

10

## 【0215】

適切な実施形態では、上記電気化学的触媒ナノ粒子は、ルテニウム（Ru）を酸化物あるいは水酸化物として含む。適切には、当該ナノ粒子における金属ルテニウムの比率は、約40%未満（存在するルテニウムのうち、残りは酸化ルテニウム（ $RuO_x$ 、 $x$ は0から2）、あるいは水酸化ルテニウム（ $Ru(OH)_x$ 、 $x$ は0～3））である。本発明中の「金属ルテニウム」とは、酸化物あるいは水酸化物の形態ではなく、還元された金属の形態で存在するルテニウムを意図する。適切には、本発明の電気化学的触媒ナノ粒子における金属ルテニウムの比率は、約30%未満、約25%未満、約20%未満、約15%未満、約10%未満、例えば、約9%以下、8%以下、約7%以下、約6%以下、約5%以下、約4%以下、約3%以下、約2%以下、約1%以下、あるいは0%である。

20

## 【0216】

適切には、電気化学的触媒ナノ粒子はPtRuを含み、金属ルテニウムの比率は約30%未満である。PtRu触媒ナノ粒子が用いられている適切な実施形態では、当該ナノ粒子における金属白金の比率は、約60%～約90%、適切には、約70%～約90%、あるいは、約80%～約90%、あるいは、例えば約87%未満である。

## 【0217】

実施形態のいくつかの例において、本発明はPtRu電気化学的触媒ナノ粒子を提供し、当該ナノ粒子におけるRuに対する酸素の原子比率は、約3～約6である。適切なナノ粒子では、金属ルテニウムの比率は約30%未満、金属白金の比率は、約70%～90%である。適切には、上記PtRuナノ粒子におけるRuに対する酸素の原子比率は、約3.6～4、金属ルテニウムの比率は約10%、金属白金の比率は、約70%～約90%である。

30

## 【0218】

いかなる理論によっても制限されるものではないが、例えば、PtRuナノ粒子における酸化ルテニウムのような酸化物の形態において、酸素の比率が、約3.6～6であれば、当該電気化学的触媒ナノ粒子間の凝集または凝集体（agglomeration or aggregation）を減らすのに役立つ、それによってナノ粒子のサイズが、約1nm～約10nm、適切には、約1nm～約5nm、より適切には、約1nm～約3nmに保たれると考えられる。ナノ粒子間の凝集の量を減らすことによって、ナノ粒子のサイズを約1nm～約10nmの個々のナノ粒子として維持することで、当該ナノ粒子が例えばMEA及び/あるいは燃料電池（図20参照）のアノードまたはカソードに用いられたときの全活性を高めることができる。さらに、別の実施形態では、上記ナノ粒子は、窒素を、例えば約0.5～5%、適切には、約0.5～2%、あるいは、約0.5～1.5%の割合で含んでいる。いかなる理論によっても制限されるものではないが、上記ナノ粒子、例えばPtRuナノ粒子において、窒素が約0.5～5%であれば、小さなサイズの粒子を形成するのに役立つ。

40

## 【0219】

別の実施形態において、本発明のPtRu電気化学的触媒ナノ粒子は、3.923よりも大きい格子定数を持つ。図21に示すように、炭素担持体（C03とC02）上のPtRuナノ粒子を、X線回折を用いて計ったところ、格子定数は、約3.923よりも大きい。適切には、上記格子定数は、約3.923～9である。本明細書中の「格子

50

定数」は結晶格子における単位格子間の距離を意図する。

【0220】

さらなる実施形態において、本発明のPtRu電気化学的結晶ナノ粒子は、結晶サイズが2.2nm未満、適切には、約1nm~約2.2nm、約1.5nm~2.2nm、あるいは、約1.8nm~約2.2nmである。図21に示すように、典型的なPtRuナノ粒子の結晶サイズは、約2.2nm、または、約2.1nmである。

【0221】

本明細書で述べるように、上記電気化学的触媒ナノ粒子は、さまざまな膜電気複合体や燃料電池に用いることができる。典型的な実施形態では、上記ナノ粒子は、さまざまな触媒担持体（本明細書では「担持体」ともいう）、例えば炭素担持体（例：カーボンブラック（例：Cabot VULCAN（登録商標）XC72）、フラーレン煤、脱硫化カーボンブラック）に付着あるいは結合させることができる。本明細書を通して、カーボンブラックとは、石油製品を不完全燃焼させて作られた物質を指す。カーボンブラックとは、体積に比して極めて高い表面積を持つ不定形炭素の一形態である。

10

【0222】

別の実施形態において、本発明はカーボンパウダー（架橋されたカーボンパウダーを含む）を含む触媒担持体を提供する。さらに別の実施形態において、本発明は、ナノワイヤ担持電気化学的触媒（本明細書を通して、及び米国特許出願公開No. 2007-0212538とNo. 11/808,760において、触媒結合ナノワイヤとも呼ぶ）を提供する。他の実施形態において、本発明の触媒担持体は、ナノワイヤとカーボンパウダーの複合物（本明細書ではカーボンパウダーナノワイヤ複合物あるいはナノワイヤパウダー複合物と呼ぶ）とを含みうる。この複合物には、架橋されたカーボンパウダーも含まれる。

20

【0223】

本明細書で述べるとおり、本発明の電気化学的触媒は一つまたは複数の金属を含むナノ粒子を含み、当該ナノ粒子における一つまたは複数の金属に対する当該ナノ粒子における酸素の原子比率は、約3~約6である。本明細書を通して述べるとおり、適切には、金属に対する酸素の原子比率は、約3.6~約、適切には、約3.6~約4、あるいは、約3.6である。

【0224】

本明細書で述べるとおり、本発明のさまざまな担持体（カーボンブラック、カーボンパウダー（架橋されたカーボンパウダーを含む）、ナノワイヤ、ナノワイヤパウダー複合物など）によって担持される上記ナノ粒子は、適切には、約1nm~約10nm、あるいは、約1nm~約5nm、適切には、約1nm~約3nmの大きさである。典型的な実施形態では、ナノ粒子はPt、Au、Pd、Ru、Re、Rh、Os、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、V、Cr、Mo、W及びそれらの合金または混合物のうち一つまたは複数を含む。典型的な実施形態では、上記さまざまな担持体によって担持される上記ナノ粒子は、PtRu（PtRuナノ粒子を含む）を含み、当該ナノ粒子におけるRuに対する酸素の比率は、本明細書を通して述べるとおり、約3.6~約6、適切には、約3.6~約5、約3.6~約4、あるいは、約3.6である。

30

【0225】

さらに、上記ナノ粒子（適切にはPtRuナノ粒子）における金属ルテニウムの比率は、約30%未満、適切には、約20%未満、約10%未満、あるいは、約5%未満である。PtRu電気化学的触媒ナノ粒子が上記担持体に担持されている実施形態では、金属白金の比率は、約70%~約95%である。適切には、上記PtRu電気化学的触媒ナノ粒子は、3.923よりも大きい格子定数を有する。さらなる実施形態では、本発明の上記PtRu電気化学的触媒ナノ粒子は、結晶サイズが2.2nm未満である。

40

【0226】

典型的な実施形態では、ナノワイヤに担持された、あるいはカーボンパウダーとナノワイヤとの複合物に担持された電気化学的触媒は、RuO<sub>2</sub>、SiC、GaN、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、WC<sub>x</sub>、MoC<sub>x</sub>、ZrC、WN<sub>x</sub>、または、MoN<sub>x</sub>ナノワイヤを含み、x

50

は正の整数である。適切には、上記ナノワイヤは、SiCナノワイヤのような炭素含有ナノワイヤであり、これには米国特許出願公報No. 2007-0212538 及び No. 11/808,760に開示されたような相互結合ナノワイヤ網状組織 (interconnected nanowire networks) も含まれる。

#### 【0227】

実施形態において、本発明はPtRuナノ粒子を含むナノワイヤ担持電気化学的触媒を提供し、当該ナノ粒子におけるRuに対する酸素の原子比率は、約3～約6、金属ルテニウムの比率は約30%未満、金属白金の比率は、約70%～約90%である。さらなる実施形態において、上記ナノワイヤ担持電気化学的触媒はナノ粒子を含み、当該ナノ粒子はRuに対する酸素の原子比率が約3.6～約4、金属ルテニウムの比率が約10%未満、金属白金の比率が、約70%～約90%である。適切には、上記PtRu電気化学的触媒ナノ粒子は格子定数が3.923よりも大きい。さらなる実施形態では、本発明の上記PtRu電気化学的触媒ナノ粒子は結晶サイズが2.2nm未満である。

10

#### 【0228】

本発明はまた、カーボンブラックと架橋されたカーボンパウダーを含む触媒担持体を提供し、当該パウダーはその上に少なくとも一つの金属触媒が堆積されている。本明細書を通して述べるとおり、これらの触媒担持体は、燃料電池の膜電極複合体で用いることができる。上記触媒担持体は、Pt、Au、Pd、Ru、Re、Rh、Os、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、V、Cr、Mo、Wまたはそれらの合金または混合物を含む触媒材料(ナノ粒子を含む)を含みうる。適切には、上記触媒は、本明細書を通して述べるとおり、PtRu電気化学的触媒ナノ粒子であり、これにはRuに対する酸素の原子比率が、約3.6～約6の範囲にあるものが含まれる。本明細書を通して、上記PtRu電気化学的触媒ナノ粒子の模範的なサイズとさらなる性質とが述べられる。

20

#### 【0229】

本発明の架橋されたカーボンパウダー担持体は、カーボンパウダーから延びるグラフェンシート(及び/またはナノグラファイト板)を通して適切に架橋される。そのような架橋を作るグラフェンシートとカーボンパウダー間の相互作用については、米国特許出願公開No. 2007/0212538全体に述べられている。グラフェン層は、カーボンパウダーの面から成長する。当該グラフェン層はグラフェンのa-b端を通してカーボンパウダー及びお互いと結びついている。実施形態では、グラフェン層は、グラファイトの構造におけるように、相互に結合することができる。適切には、ナノグラファイト板は、約100枚未満のグラフェンシートを含み、さらに適切には、約2～15枚のグラフェンを含む。ナノグラファイト板のa-b面(つまり、グラフェン層の面)はどんな大きさでもよいが、一般的に10ナノメートル～100ナノメートルのオーダーである。適切には、上記ナノグラファイト板のa-b面における長さは約100nm未満である。一般的には、グラフェン及び/またはナノグラファイト板は、カーボンパウダーから、約1nm～約500nm、適切には数ナノメートル～数十ナノメートルあるいは数百ナノメートルのオーダーで離れており、カーボンパウダーの他の粒子を結んでいる。

30

#### 【0230】

適切には、上記架橋されたカーボンパウダー触媒担持体は、プロトン伝導性ポリマー(例えばナフィオンのようなイオノマー)を、当該パウダーと接触するかたちでさらに含んでいる。そのような触媒担持体はDMFCのような燃料電池に含ませることができる。上記カーボンパウダー間に存在する大きな細孔は、架橋グラフェン層によって減らすことができる。この架橋グラフェン層は細孔を塞ぎ、それによって触媒を用意するのに必要な貴金属(例えばPt及び/またはRu)の量を減らすことができる。さらに、上記架橋されたカーボンパウダーは、燃料電池の触媒層とポリマー電解質膜との間に改善された界面を提供し、それによって触媒層の層間剥離を減らす。カーボンパウダーをグラファイト化及び架橋したあとのカーボンパウダー担持体を、ボールミル、グランド、その他の機械的方法を用いて機械加工することによって、カーボンパウダー担持体のサイズを調整することができる。

40

50

## 【0231】

さらなる実施形態では、本発明は、無機ナノワイヤの網状組織とカーボンパウダーとの複合物を含む触媒担持体（例えばナノ構造を持つ触媒担持体）を提供し、上記ナノワイヤ及び/または上記パウダーは、その上に少なくとも一つの金属触媒を堆積している。典型的なナノワイヤ、例えば本明細書に記載した鳥の巣構造（例えばグラフェンシートを含むSiCナノワイヤ）を、上記触媒担持体に用いることができる。適切な触媒、例えば本明細書に記載したPtRuを含む触媒ナノ粒子を用いることができる。典型的な実施形態では、本明細書で述べたように、カーボンパウダーはグラフェンシートを介して架橋されるか、あるいはグラフェンシートを介してナノワイヤに結合させることができる。

## 【0232】

本発明の無機ナノワイヤの網状組織とカーボンパウダーとの複合物（カーボンパウダーナノワイヤ複合物、あるいはナノワイヤパウダー複合物）を含む上記触媒担持体は、DMFCのような燃料電池において、改善された性能を示す。いかなる理論によっても制限されるものではないが、この改善された性能は、カーボンパウダーが上記ナノワイヤ構造間の空間に捕獲され、それによって捕獲されるCO<sub>2</sub>及び/または水が減るあるいはなくなることに起因すると思われる。さらに、上記カーボンパウダーは、燃料電池における触媒層とポリマー電解質膜間との界面を改善し、それによって層間剥離を減らす。

## 【0233】

ナノワイヤ構造を有し、相互結合ナノワイヤ網状組織を備える上記触媒担持体（カーボンパウダー、カーボンブラック、カーボンパウダーナノワイヤ複合物が挙げられる）は、本発明の電気化学的触媒（本明細書を通して「担持された電気化学的触媒」とも呼ぶ）を含み、燃料電池のさまざまな用途や構成に用いることができる。上記担持された電気化学的触媒は、燃料電池のカソードとして、例えば、ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互結合ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物と、直径約1nm～約10nm、約1nm～3nm、あるいは、約3nm～約5nmのPtRuナノ粒子とを含むカソードとして用いることができる。上記担持された電気化学的触媒はまた、例えば触媒作用を持つ直径約1nm～約10nm、より適切には、約1nm～約5nmのPtRuナノ粒子を用いることによって、燃料電池のアノードとしても用いることができる。図19に、約1.67nmのナノ粒子を示す。典型的なアノード触媒では、上記PtRuナノ粒子は、PtとRuとの原子比率が約0.1～約20、より適切には、約0.5～約3である。

## 【0234】

本発明はまた、ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互結合ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物に担持された本発明の電気化学的触媒ナノ粒子を含む膜電極複合体を提供する。本明細書を通して述べるとおり、適切には、上記電気化学的触媒ナノ粒子は一つまたは複数の金属を含み、当該ナノ粒子における一つまたは複数の金属に対する酸素の原子比率は、約3～約6（約3.6～約5、約3.6～約4、あるいは、約3.6）である。典型的なナノ粒子はPtRuナノ粒子を含み、Ruに対する酸素の比率は、約3.6～約6、金属ルテニウムの比率は約30%、金属白金の比率は、約70%～約90%である。適切には、上記PtRu電気化学的触媒ナノ粒子は、格子定数が3.923よりも大きい。さらなる実施形態では、本発明の上記PtRu電気化学的触媒ナノ粒子は、結晶サイズが2.2nm未満である。本発明の膜電極複合体は、メタノール燃料電池、蟻酸燃料電池、エタノール燃料電池、水素燃料電池、またはエチレングリコール燃料電池のような燃料電池の部品として用いることができる。

## 【0235】

本発明の膜電極複合体(MEA)は、適切には、本明細書で開示された上記電気化学的触媒ナノ粒子をカソード触媒及び/またはアノード触媒の一部品として含み、さらに膜（例えばナフィオン（登録商標）膜、デュポン社、ウィルミントン、デラウェア州）を含んでいる。そのようなMEAは、本技術分野において周知の方法、例えば米国特許No. 6,

10

20

30

40

50



933,033、6,926,985、及び6,875,537で開示された方法を用いて製造することができる。  
なお、これらの米国特許の開示内容は、その全体が参照によって本明細書に援用される。  
典型的な実施形態では、上記膜の一方の側にはカソード触媒が、もう一方の側にはアノード触媒が配置される。ガス拡散層（例えばカーボンファイバークロス）、両極性プレート、エンドプレート（例えば、機械加工されたグラファイトまたは成形伝導性ポリマー複合物）とともにそのようなMEAを含む燃料電池も、本技術分野の周知の方法で製造することができる。ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互結合ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物に担持された本明細書開示の電気化学的触媒ナノ粒子を用いて製造できる燃料電池の例としては、プロトン交換膜燃料電池（PEMFC）や直接メタノール型燃料電池（DMFC）がある。上記担持された電気化学的触媒ナノ粒子はまた、例えばリチウムバッテリーや電気化学的キャパシタに用いるアノードやカソードを製造するために用いることができる。そのようなバッテリーやキャパシタの要素と構造は、本技術分野で周知である。

10

#### 【0236】

本発明の一実施形態において、本発明のアノード（及び/またはカソード）電極のナノワイヤの部分は、成長基板上に合成し、その後、燃料電池の膜電極複合体構造に移して、組み込んでよい。上記膜電極複合体構造の例としては、米国特許出願公開No. 2007-0212538及びNo. 11/808,760に記載されているものが挙げられる。

#### 【0237】

上記ナノワイヤを成長させたあと、上記ナノワイヤはその合成場所から適切に採集（harvest）される。上記独立したナノワイヤはその後、ガス拡散層やプロトン交換膜のような燃料電池部品の関連表面に、例えばスプレー/ブラシペインティング、溶液コーティング、キャストリング、電解質堆積、ナノワイヤの溶液のフィルタリング、及びそれらの方法の組み合わせによって導入あるいは堆積されうる。適切には、本発明の電気化学的触媒ナノ触媒がその後導入される。堆積は、問題の部品（例えば、一層または複数層のガス拡散層またはプロトン交換膜）をそのようなナノワイヤの溶液に浸すことのみで行うか、あるいはそれに加えて問題の部品の全体あるいは一部を事前に処理しておくことで、表面または表面の一部をナノワイヤ付着に適した形態にする（functionalize）。米国特許出願公開No. 2007-0212538とNo. 11/808,760とに記載されているように、上記ナノワイヤを溶液（例えばメタノール、エチレングリコール、あるいは水）に導入し、フィルタ濾過（例えばポリビニリデンフッ化物（PVDF）膜で真空フィルタ濾過）することによって、乾燥および洗浄したあと、フィルタから分離した上記ナノワイヤに高密度で絡まり合ったマット（dense, intertwined mat）あるいは「鳥の巣構造」が得られ、その後、上記ナノワイヤは高温で熱処理（例えばアニール）される。こうしてできたナノワイヤの多孔性シート（ナノグラファイト板と相互に結合しているもの、および、していないもの）はその後、燃料電池の膜電極複合体に組み込むことができる。他のさまざまな堆積方法、例えば米国特許出願公開No. 20050066883（公開日：2005年3月31日）と米国特許No. 6,962,823（これらの開示内容すべては、いかなる目的であれ参照によって本明細書に援用される）に記載の方法を用いることができる。上記ナノワイヤは、一つまたは複数の燃料電池部品、例えば一つまたは複数のバイポーラプレート及び/またはプロトン交換膜上に、直接成長させてもよい。

20

30

40

#### 【0238】

通常、燃料電池は一般にアノード電極、カソード電極、及びプロトン交換膜（PEM）を含む。これら三つの部品からなる複合体を膜電極複合体（MEA）と呼ぶ。米国特許出願公開No. 2007-0212538とNo. 11/808,76とに記載されているように、PEMFCにおいて、従来のカーボン粒子の代わりにナノワイヤを触媒担持体及び電子伝導性媒体として用いてMEAを製造してもよい。ナノ構造を有する触媒担持体及びナノワイヤ（例えばSiCやGaNのようなナノワイヤ）上で表面官能基を形成することは比較的容易であるため、本発明のPt粒子及び/あるいはPtRuナノ粒子のような触媒ナノ粒子は（プロトン導電性ポリマー（ナフィオン（登録商標）など）と同様に）、ナノ構造を有する触媒担持

50

体及びナノワイヤ上に、例えば粒子を凝集させることなく、容易に堆積することができる。触媒粒子の一つ一つは、その後、ナノワイヤシェルを介してアノード（及びカソード）に直接結合する。相互に結合したナノワイヤにおける多数の電氣的結合により、Ptから電子伝導層への電子的ルートが確保される。

#### 【0239】

ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互結合ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物によって担持された本発明の電子化学的触媒ナノ粒子を含む燃料電池の一例は、適切には、アノードバイポーラ（双極性）電極プレートと、カソードバイポーラ電極プレートと、プロトン交換膜と、アノード電極と、カソード電極と、ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互結合ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物による触媒担持体とを含む。この触媒担持体は、燃料電池の一方の側におけるアノード電極及びカソード電極と、もう一方の側におけるプロトン交換膜とのあいだに位置している。一般的に、複数の燃料電池またはMEAを組み合わせて一つの燃料電池スタックを形成することができる。当該スタックにおける複数の燃料電池をバイポーラプレートによって直列に連結して、個々の燃料電池の電圧が加算されるようにする。

10

#### 【0240】

適切には、本明細書で開示したナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互結合ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物による触媒担持体と電気化学的触媒ナノ粒子とは、ナノワイヤ及び/またはカーボンブラック及び/またはカーボンパウダーの表面に分散するポリマー電解質材料の中に分散して、プロトン（例えば $H^+$ ）伝送のために十分な接触点を提供する。ポリマー電解質は、例えば、ポリエチレン酸化物、ポリ（エチレンコハク酸塩）、ポリ（ $\beta$ -プロピオラクトン）、ナフィオン（登録商標）（デュポンケミカルズ社、ウィルミントン、より販売）のような硫酸化フルオロポリマーのようなさまざまなポリマーから作ることができる。適切なカチオン交換膜は、例えば米国特許No. 5,399,184に記載されており、その開示内容は参照によって本明細書に援用される。あるいは、プロトン伝導膜は、多孔性のマイクロ構造を持つ発泡膜（expanded membrane）であってもよく、当該発泡膜ではイオン交換材料が膜に浸入して膜の内部体積（interior volume）を効果的に満たす。参照によってその開示内容が本明細書に含まれる米国特許No. 5,635,041は、発泡ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）から作られたそのような膜を記載している。上記発泡ポリテトラフルオロエチレン膜は、小繊維によって互いに結合されたノードからなるマイクロ構造を有している。同様の構造は米国特許No. 4,849,311に記載され、その開示内容は参照によって本明細書に援用される。さらなる実施形態では、プロトンシャトル分子（proton shuttle molecules）を上記ナノワイヤに付着させてもよい。例えば、米国特許出願公開No. 2007-0212538とNo. 11/808,760とに記載されているように、 $-SO_3H$ 基を含む短い炭化水素鎖（例えば2個～6個の炭素の長さ）を上記ナノワイヤにグラフトすることができる。そのようなプロトンシャトル分子を使うことで、必要とされるナフィオン（登録商標）またはその他のイオノマーの量を減らすことができ、それによって触媒作用のあるナノ粒子の利用可能な表面積を増やすことができる。

20

30

40

#### 【0241】

相互に連結したナノワイヤ網状組織を形成するナノワイヤは、さまざまなワイヤが互いに接触する地点において、任意に融合させるか架橋させることによって、より安定して強く、硬くなりうる膜電極複合体を形成し得る。上記ナノワイヤには、化学的架橋を形成する表面化学基を備えさせて、それによってその下のナノワイヤを架橋してもよい。例えば、上記ナノワイヤは、それらの交点に少量の伝導性あるいは半伝導性の物質を堆積させることによって、表面架橋するかあるいは互いに融合させてもよい。例えば、SiCナノワイヤ（あるいは、例えばSiCシェル層を持つカーボンナノチューブナノワイヤ）を、それらの交点にアモルファスもしくは多結晶SiCを堆積することによって架橋させることができる。

50

## 【0242】

米国特許出願公開No. 2007-0212538とNo. 11/808,760とで開示されているナノワイヤ網状組織は、適切には、電気化学的触媒ナノ粒子（例えば、白金、ルテニウム、PtRu）用の担持体として使われる。この電気化学的触媒ナノ粒子は、例えばナノワイヤをコーティングするか、あるいはナノワイヤ上に堆積される。例えば、図19に示される、ナノグラファイトにコーティングされたナノワイヤの表面に堆積した1.67nmのPtRu（1:1）ナノ粒子を二つの異なる倍率で撮った透過型電子顕微鏡画像を参照されたい。一般的に、燃料電池にどの触媒が適しているかは、選ばれる反応物によって決まる。例えば、電気化学的触媒ナノ粒子（本明細書を通して触媒金属とも呼ぶ）は、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、金（Au）、クロミウム（Cr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、マンガン（Mn）、テクネチウム（Tc）、レニウム（Re）、オスミウム（Os）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ニッケル（Ni）、パラジウム（Pd）、銅（Cu）、銀（Ag）、亜鉛（Zn）、スズ（Sn）、アルミニウム（Al）、及びそれらの組み合わせや合金（例えば二元金属PtRuナノ粒子）の一つまたは複数からなる群から選ばれるが、それらに限定されるものではない。水素あるいはメタノール燃料の酸化に適した触媒材料としては、Pd、Pt、Ru、Rh、Pt:Ruのような金属が挙げられる。

10

## 【0243】

本明細書に述べるとおり、適切には、ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互連結ナノワイヤ網状組織またはナノワイヤカーボンパウダー複合物によって担持される電気化学的触媒ナノ粒子は、酸素を、一つまたは複数の金属に対して、約3.6~約5の原子比率で含み、そのサイズは、約1~10nmである。適切には、上記電気化学的触媒ナノ粒子はPtRuを含み、金属ルテニウムの比率は約30%未満、金属白金の比率は、約70%~約90%である。適切には、上記PtRu電気化学的触媒ナノ粒子は格子定数が3.923よりも大きい。さらなる実施形態では、本発明の上記PtRu電気化学的触媒ナノ粒子は結晶サイズが2.2nm未満である。

20

## 【0244】

上記電気化学的触媒ナノ粒子は、ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互連結ナノワイヤ網状組織またはナノワイヤカーボンパウダー複合物による触媒担持体の表面に、薄膜（例えば、厚さ、約10オングストローム未満）として堆積、あるいは他の方法を用いて結合させてもよい。この堆積あるいは結合は、例えば化学気相、電気化学的蒸着（電気メッキや無電解化学メッキ）、物理的気相成長法、溶液含浸沈殿法（solution impregnation and precipitation）、コロイド粒子の吸着と堆積、原子層堆積、及びそれらの組み合わせなどの、さまざまな触媒堆積法を用いて行われる。本明細書に記載する方法でコーティングされた触媒金属の量は、触媒金属とナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互連結ナノワイヤ網状組織またはナノワイヤカーボンパウダー複合物材料との総量に対して、好ましくは約0.5~85重量%、適切には、約10~85重量%、約20~80重量%、さらに適切には約20~50重量%、例えば約30~45重量%である。

30

## 【0245】

あるいは、一つの実施形態では、上記電気化学的触媒ナノ粒子は、ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互連結ナノワイヤ網状組織またはナノワイヤカーボンパウダー複合物による触媒担持体の表面に、溶液に溶かした複数のナノメートルサイズの金属触媒粒子（例えば、直径、約1~50nm、例えば、直径約10nm未満、例えば、直径約1~5nmあるいは約1~3nm）として堆積してもよい。上記ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互連結ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物による触媒担持体の表面を、一つまたは複数の機能リンカー部分（functional linker moieties）（例えば化学的に反応的な基）、例えば一つまたは複数のカルボン酸基、硝酸基、水酸基、アミノ基、スルホン酸基などによって誘導することで、上記ナノ粒子は担持体の表面により容易に結合することができる。

40

50

上記電気化学的触媒ナノ粒子（あるいは膜）は、担持体に均一に付着させてもよいし不均一に付着させてもよい。上記電気化学的触媒ナノ粒子は、球形であっても、半球形であってもよく、球形でなくてもよい。上記電気化学的触媒ナノ粒子は、上記担持体の表面に複数の島を形成してもよいし、あるいは上記担持体の表面に連続したコーティングを、コアシェル構成におけるように、ナノワイヤなどの長さに沿って筋や輪として形成してもよい。上記電気化学的触媒ナノ粒子を上記ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互連結ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物による触媒担持体の表面に付着させることは、担持体が燃料電池のMEAに組み込まれる/堆積される前に行ってもよいし、あとに行ってもよい。一実施形態では、上記電気化学的触媒ナノ粒子は、均一サイズ分布（uniform size distribution）が、約50%未満、例えば約30%未満、例えば約20%未満の触媒粒子の集合から選ぶことができる。

10

#### 【0246】

化学的リンカー分子（chemical linker molecule）を用いて上記電気化学的触媒ナノ粒子を上記ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互連結ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物に結合させるときは、上記化学的リンカーは上記電気化学的触媒ナノ粒子と担持体との間の電気結合を促進するように選択してもよいし、あるいはその後、上記化学的リンカーを除去して電気結合を促進してもよい。例えば、熱、真空、化学薬品、またはそれらの組み合わせを任意で担持体に適用して上記リンカー分子を除去し、触媒を担持体と直接物理的に接触させることによって触媒粒子と担持体との間に強固な電気結合を作り出してもよい。上記構造を熱して触媒と担持体との界面をアニールし、両者間の電気接触を改善してもよい。適切な温度と加熱条件は当業者に周知である。

20

#### 【0247】

本発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒ナノ粒子は、米国特許出願公開No. 2007-0212538とNo. 11/808,760とに開示されたさまざまな方法を用いて作成することができる。適切には、一つまたは複数のナノワイヤが、溶液中に分散される。その後、一つまたは複数の触媒金属が溶液に加えられて溶液が還流され、それによって触媒金属がナノワイヤと結合する。ナノワイヤの分散及びその後の還流に用いる溶液は、適切ならば如何なるものであってもよい。溶液の例としては、アルコールまたは水をベースとした溶液の他、エチレングリコールのような有機溶液が挙げられる。

30

#### 【0248】

本明細書を通して述べるとおり、典型的な実施形態では、ナノワイヤは少なくとも第一官能基によって誘導化される。当該第一官能基は、触媒金属を結合するものであり、例えば、硝酸、カルボン酸基、水酸基、アミノ基、スルホン酸基である。

#### 【0249】

上記ナノワイヤ溶液を還流したあと、上記ナノワイヤ担持電気化学的ナノ粒子（本明細書を通して、触媒金属結合ナノワイヤとも呼ぶ）をフィルタによって濾過して、触媒金属と結合した固体ナノワイヤ分散液を作り、その後乾燥させる。

#### 【0250】

触媒堆積のあと、ナフィオン（登録商標）のようなプロトン伝導性ポリマーを、触媒粒子部位間のナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互連結ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物の表面に任意で堆積する。これは、例えば、担持体の表面に第二の官能基（用いるときは、触媒官能基とは異なる）によって官能性を持たせることによって行われ、当該第二の官能基は電解質を優先的に結合するか、あるいは、両立および/または制御されたウェッチング（consistent and/or controlled wetting）を促進する。ポリマーは、ナノワイヤの表面にある連続した膜であってもよいし、連続しない膜であってもよい。例えば、ポリマーは、ワイヤの表面で均一に濡れた状態であってもよいし、ワイヤの長さに沿って点接触していてもよい。上記ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互連結ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物は、当該担持体表面にシラン化学反応によって

40

50

結合するスルホン酸化炭化水素分子またはフッ素化炭素分子または両タイプの短鎖ポリマーまたは炭化水素鎖によって官能性を備え得る。当業者ならば、本明細書で任意に用いられるさまざまな官能化や官能化技術（例えば、分離カラム、バイオアッセイなどを作る技術に類似した技術）を熟知している。あるいは、イオノマーを担持体に化学的結合部分を介して結合させる代わりに、担持体を直接官能化してプロトン伝導性にしてもよい。例えば、担持体を、周知の官能化化学反応を用いて、過フッ素化スルホン酸化炭化水素のような表面コーティングによって官能化することができる。

#### 【0251】

例えば、関連する部分及び他の化学に関する詳細は、そのような部及び化学の構成/使用の方法と同様、例えばHermanson Bioconjugate Techniques Academic Press (1996), Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology (1999) Fourth Edition by Grayson et al. (ed.) John Wiley & Sons, Inc., New York and in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Fourth Edition (1998 and 2000) by Grayson et al. (ed.) Wiley Interscience (print edition)/ John Wiley & Sons, Inc. (e-format). Further relevant information can be found in CRC Handbook of Chemistry and Physics (2003) 83rd edition by CRC Press. Details on conductive and other coatings, which can also be incorporated onto the nanowire surface by plasma methods and the like can be found in H. S. Nalwa(ed.), Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, John Wiley & Sons 1997. See also, "ORGANIC SPECIES THAT FACILITATE CHARGE TRANSFER TO/FROM NANOCRYSTALS," US Patent 6,949,206. Details regarding organic chemistry, relevant for, e.g., coupling of additional moieties to a functionalized surface can be found, e.g., in Greene (1981) Protective Groups in Organic Synthesis, John Wiley and Sons, New York, as well as in Schmidt (1996) Organic Chemistry Mosby, St Louis, MO, and March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure, Fifth Edition (2000) Smith and March, Wiley Interscience New York ISBN 0-471-58589-0, and U.S. Patent Publication No. 20050181195, published August 18, 2005. に記されている。当業者ならば、本発明における表面の機能化のために修正しうる他の多くの関連文献や技術に習熟している。

#### 【0252】

MEAに用いるイオノマー上のスルホン酸基の密度を高めてイオノマーの側鎖を変化させることにより、イオノマー（例：ナフィオン）の表面基及び平衡重量（equilibrant weight）を含む諸特徴を、保持された電気化学的触媒に合わせることができる。これにより、電解質イオノマーと接触する触媒の比率を上げることができる。例えば、平衡重量（equilibrant weight）（EW）が1000のナフィオンイオノマー、あるいはEWがより低く（例えば850）より短い側鎖イオノマー（例：Hyflon）を、直接メタノール型燃料電池において、担持された電気化学的触媒とともに用いることができる。ナノワイヤを用いれば、担持された電気化学的触媒がナノワイヤ担持体上に一列に並び、それによって当該触媒はナノワイヤ構造における大きな細孔に露出され、調整されたイオノマーが効率的に触媒に接触し、イオノマーと接触する触媒の比率を増やす。本発明中の「調整されたイオノマー」とは、本発明のナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互連結ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物による担持体の諸特徴に合っているために、適切に合っていないイオノマーに比べて多量のイオノマーが触媒に到達することができるイオノマーを意図する。適切には、イオノマーは平衡重量（equilibrant weight）が1000または850である。

#### 【0253】

ポリマー触媒コーティングは、上記ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互連結ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物の表面に、例えばシラン基によって直接結合されてもよいし、あるいはリンカー結合基または他の適切な化学的反応基を介して結合し、置換シラン、ジアセチレン、アクリル酸塩、アクリルアミド、ビニール、スチリル、酸化シリコン、酸化ホウ素、酸化リン、N - (3

- アミノプロピル) 3 -メルカプト-ベンズアミド、3 -アミノプロピル-トリメトキシシラン、3 -メルカプトプロピル-トリメトキシシラン、3 -マレイミドプロピル-トリメトキシシラン、3 -ヒドラジドプロピル-トリメトキシシラン、トリクロロ-パーフルオロオクチルシラン、ヒドロキシルシニミド、マレイミド、ハロアセチル、ヒドラジン、エチルジエチルアミノプロピルカルボジイミドなどのような結合剤との結合化学反応(誘導化)に加わってもよい。当業者に知られている他の表面官能化化学反応(surface functional chemistries)を用いてもよい。

#### 【0254】

さらに、可溶性過フッ素化スルホン酸化イオノマー(例えばナフィオン(登録商標))をナノワイヤやカーボンパウダー間の空間、あるいはそれらの混合物中に配置してもよい。その構造(例えば、相互結合したナノワイヤまたはカーボンパウダーまたはナノワイヤとカーボンパウダー多孔性シート)は、バイポーラプレート及び/またはプロトン交換膜の一つの上の本来の位置に形成されないときは、プロトン交換膜の両側のバイポーラプレート間に位置し、複合体がホットプレスされて、本発明の完全な膜電極複合体燃料電池を形成する。プレスする温度は、その温度範囲でプロトン交換膜が軟化する温度とする。例えば、ナフィオン(登録商標)の場合には、摂氏125までの温度である。プレスする圧力は約200kgf/cm<sup>2</sup>である。

#### 【0255】

燃料/酸素をアノード/カソード電極の表面に効率よく分配するために、従来の燃料電池では、通常、ガス拡散層を、燃料電池の一方の側にあるアノード電極と双極プレートとの間、他方の側にあるカソード電極と双極プレートとの間に必要とする。通常、カーボンファイバークロスがガス拡散層として用いられる。本発明の相互連結ナノワイヤ複合膜電極触媒担持体複合体(the interconnecting nanowire composite membrane electrode catalyst support assembly)ならば、ナノワイヤベースの電極の優れた構造により、このガス拡散層をなくすることができる。

#### 【0256】

さらなる実施形態では、図22のフローチャート300に示すように、本発明はナノワイヤによって担持されたPtRu電気化学的触媒ナノ粒子を形成する方法を提供する。本明細書に述べるとおり、適切には、当該ナノ粒子におけるRuに対する酸素の原子比率は、約3~約6、金属ルテニウムの比率は約30%未満、金属白金の比率は、約70%~約95%である。

#### 【0257】

典型的な実施形態では、フローチャート300に示すように、工程302においてPtRuコロイド溶液が提供される。適切な実施形態では、上記PtRuコロイド溶液は、RuCl<sub>3</sub>×H<sub>2</sub>O、エチレングリコール、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>×H<sub>2</sub>O、NaOHを組み合わせることによって形成される。適切には、RuCl<sub>3</sub>×H<sub>2</sub>Oの量は約100mg~約500mg、あるいは、約200mg~約300mg、あるいは、約250mgである。使用されるH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>×H<sub>2</sub>Oの量は、適切には、約300mg~約700mg、あるいは、約400mg~約600mg、あるいは、約500mgである。適切には、0.5M NaOHを、約20mL~約80mL、あるいは、約30mL~約60mL、あるいは、約50mLの量で用いる。ただし、これらの作用物質の量及び濃度は説明のためだけに示されたものであり、当業者ならば、より大きいサイズまたはより小さいサイズのサンプルを形成するために量及び濃度を変えうることに、及び最終的に得られる製品を変えることなしに量及び濃度を変更しうることは、容易に理解できるであろう。適切な混合方法及び材料は、本技術分野において周知である。

#### 【0258】

フローチャート300の工程304において、上記PtRuコロイド溶液をその後、ナノワイヤの懸濁液に加え、ナノワイヤPtRuコロイド溶液を形成する。典型的な実施形態においては、上記ナノワイヤは、本明細書や米国特許出願公開No. 2007-0212538とNo. 11/808,760とに記載されているような炭素含有ナノワイヤである。適切には、上記ナノワ

10

20

30

40

50

イヤはエチレングリコールに懸濁されるが、他の水溶液（あるいは非水溶液）、例えば水やエタノールを用いてもよい。当業者ならば、上記コロイド溶液と上記ナノワイヤ懸濁液の量を容易に調整して、より大きなあるいはより小さなサンプルを作ったり、ナノワイヤ上の触媒濃度がより高いあるいはより低いものを作ったりすることができる。

【0259】

図22のフローチャート300の工程306において、上記ナノワイヤPtRuコロイド溶液のpHが、下げられる。適切には、pHは当初のレベルから約12~10に、適切には約11に下げ、それから、約6~9に、適切には7に下げ、それから、約3~5に、適切には約4に下げ、それから最終的に、約1~2に、適切には約1に下げられる。実施形態では、pHを下げるのには、約10~24時間、例えば約12から24時間、あるいは約18時間かける。これらの数値だけでなく、これらの数値の間のpHレベルも用いることができる。適切な実施形態では、pHは約11に下げられ、それから、約7に下げられて、約12時間、pHを7に維持する。pHはそれから約4に下げられ、約4時間、pHを4に維持する。最後に、pHは約1に下げられ、約1時間、pHを1に維持し、それからナノワイヤを回収する。溶液のpHを下げるためには、硝酸やHClなど、適切ならば如何なる酸を用いてもよい。

10

【0260】

フローチャート300の工程308において、上記ナノワイヤによって担持されたPtRu電気化学的触媒はその後、上記溶液から回収される。典型的な実施形態において、この回収工程では、上記溶液をフィルタによって濾過し、その後上記ナノワイヤを（例えば、脱イオン水で）洗浄し、混入物やその他の破片を取り除く。

20

【0261】

適切な実施形態において、上記方法はさらに、フローチャート300における工程310、すなわち上記ナノワイヤによって担持されたPtRu電気化学的触媒を回収した後（例えば濾過と洗浄後）に加熱する工程を含む。例えば、上記ナノワイヤによって担持されたPtRu触媒を、約3~10時間、適切には約5時間、約150~300に、例えば約150~200に、あるいは、約180に加熱する。

【0262】

同様な方法を用いて、本発明の電気化学的ナノ粒子触媒を含むカーボンブラックまたはカーボンパウダー（架橋されたカーボンパウダーを含む）またはナノワイヤカーボンパウダー複合物を生成してもよい。

30

【0263】

〔電気化学的触媒ナノ粒子を含む膜電極複合体及び燃料電池〕

本明細書を通して述べるとおり、本発明はまた、本発明の電気化学的触媒ナノ粒子を含む膜電極複合体(MEA)、及び当該ナノ粒子とMEAを含む燃料電池を提供する。MEAを形成する方法の例は、米国特許出願公開No. 2007-0212538とNo. 11/808,760とに開示されている。適切な実施形態では、ガス拡散層、例えばテフロン（登録商標）（デュボン社）で処理された表面を持つ、例えばテフロン（登録商標）で処理されたカーボンペーパーや織布（例：カーボン布）を任意に設置してもよい。担持された電気化学的触媒は、それから、任意に設置されたガス拡散層に隣接するように配置される。構成同士を隣接するように配置するとは、それらのさまざまな構成を重ねたり、塗布したり、噴霧したり、コーティングしたり、広げたり、あるいはその他のあらゆる適用方法を含む。

40

【0264】

それから、担持された電気化学的触媒組成に隣接するように、膜層が配置される。適切には、膜層はナフィオン（登録商標）やその他のスルホン化ポリマーのようなプロトン伝導性ポリマーを含む。それから、膜層に隣接して、担持された電気化学的触媒の第二の組成が配置される。典型的な実施形態では、米国特許仮出願公開No. 61/108,301（2008年10月24日出願、"Membrane Electrode Assemblies with Interfacial Layer," Atty. Docket No. 2132.0600000/DJF/JKM、その開示内容全体が、参照によって本発明に援用される）に開示されるように、プロトン伝導性ポリマーは界面層を含んでもよい。

50

## 【0265】

適切な実施形態では、ナノワイヤによって担持された電気化学的触媒は、ナノワイヤインク溶液を含み、適切には、界面活性剤またはポリマー（例えば、ナノワイヤの分散を助けるため）及び/またはナフィオン（登録商標）のようなイオノマーのような追加要素を一つまたは複数含む。適切には、さまざまなナノワイヤ溶液におけるナノワイヤの濃度は、体積比で（by volume）約0.01%～約50%、例えば約0.1%～約20%である。適切には、触媒金属連結ナノワイヤの第一及び第二組成は、ナフィオン（登録商標）のようなイオノマーを一つまたは複数さらに含むナノワイヤ溶液である。

## 【0266】

本発明のMEA及び燃料電池を形成するために用いられる典型的なナノワイヤ担持電気化学的触媒ナノ粒子は、本明細書を通して述べられる諸要素を含む。さらなる実施形態では、カーボンブラックまたはカーボンパウダーまたはカーボンパウダーナノワイヤ複合物による本発明の担持体を用いて、MEA及び燃料電池を形成してもよい。本明細書に記載する、金属に対する酸素の原子比率が約3.6～約5であるナノ粒子を、MEAと燃料電池とに適切に使用する。適切には、担持された電気化学的触媒ナノ粒子を用いて、MEAおよび燃料電池のアノード及びカソードを生成する。

10

## 【0267】

電気化学的触媒ナノ粒子、適切にはナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互連結ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物によって担持された電気化学的触媒ナノ粒子を含むMEAと燃料電池のさらなる製造方法は、米国特許出願公開No. 2007-0212538とNo. 11/808,760とによって開示されている。MEAのさまざまな層を配置する方法としては、積層（layering）やブラッシングなどがあり、適切な実施形態では、噴霧がある。ナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互連結ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物によって担持される電気化学的触媒ナノ粒子（例えば、水溶液またはアルコール溶液に溶かしたナノワイヤ）を噴霧することによって、層の厚さと密度とを調整することができる。さらに、一つまたは複数のイオノマーを噴霧する溶液に加えてもよく、これによって、担持される電気化学的触媒ナノ粒子と一つまたは複数のイオノマーとの溶液を噴霧することができる。イオノマーの例は本明細書を通して記載されており、スルホン化ポリマー（例：ナフィオン（登録商標））などを含む。

20

30

## 【0268】

本発明の方法によって形成される膜電極複合体は、さまざまな燃料電池を生成する際に（例えば、燃料電池スタックを形成する際に）用いることができる。燃料電池の例としては、酸化燃料電池、例えばメタノール燃料電池、蟻酸燃料電池、エタノール燃料電池、水素燃料電池、エチレングリコール燃料電池、及び当業者に知られているその他の燃料電池が挙げられる。

## 【0269】

例えば、本発明はまた、燃料電池膜電極複合体を提供する。例えば、米国特許出願公開No. 2007-0212538とNo. 11/808,760とに開示されているように、適切なMEAは、一つまたは複数のナノワイヤを含むガス拡散層を任意で含んでもよい。MEAはさらに、本発明の担持された電気化学的触媒ナノ粒子の第一組成と、ガス拡散層に隣接するイオノマーとを含む。MEAの例はまた、上記第一の担持された電気化学的触媒ナノ粒子に隣接するプロトン伝導性膜層（適切には界面層を含む）と、当該プロトン伝導性膜層に隣接する担持された電気化学的触媒ナノ粒子の第二の組成とイオノマーとを含む。さらなる実施形態では、MEAは、担持された触媒の第二の組成に隣接するガス拡散層を任意でさらにも含む。

40

## 【0270】

本明細書を通して述べるとおり、MEAで用いるナノワイヤの一例は、ナノワイヤの網状組織における各ナノワイヤが、当該ナノワイヤ網状組織における少なくとも一つの他のナノワイヤと接触し、当該ナノワイヤ網状組織における一つまたは複数の他の網状組織と

50



電氣的に接触しているナノワイヤである。例えば、当該網状組織における少なくとも一つのナノワイヤは分岐構造を持つ。本発明の実施に用いるナノワイヤの一例は、 $RuO_2$ 、 $SiC$ 、 $GaN$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $WC_x$ 、 $MoC_x$ 、 $ZrC$ 、 $WN_x$ 、および、 $MoN_x$  のナノワイヤ（本明細書で述べるとおり、 $x$  は正の整数（例えば全整数）（翻訳者註：なぜ、正の整数の例として、それよりも大きい集合である全整数が挙げられるのかわかりません）を指す）からなる群より選ばれる。適切には、MEA は、メタノール燃料電池、蟻酸燃料電池、エタノール燃料電池、水素燃料電池、またはエチレングリコール燃料電池のような酸化燃料電池の部品である。

#### 【0271】

本発明の燃料電池電極スタックでは、 $n$  番目のMEA層に至るまで、あるいは最終的に目標とするMEA層に至るまで、任意の数のMEA層を形成することができる。適切には、燃料電池電極スタックの端には、エンドプレートとバイポーラプレートとが含まれる。通常、バイポーラプレートとエンドプレートとは高い導電性を有し、グラファイト、金属、導電性ポリマー、及びそれらの合金や複合物から作製することができる。ステンレス、アルミニウム合金、炭素及びその複合物のような材料は、コーティングしている場合でもしていない場合でも、燃料電池におけるバイポーラエンドプレートの実行可能なよい選択肢である。バイポーラプレート及びエンドプレートはまた、複合構造に組み込まれた高導電性または半導電性ナノワイヤを含む複合物材料（例えば、金属、導電性ポリマーなど）から作られていてもよい。バイポーラプレートは適切には両側にチャンネル及び/または溝を有しているが、エンドプレートは通常、燃料電池の部品と接している側（つまり、内表面）にだけチャンネル及び/または溝を有しており、外表面はそのようなチャンネルまたは溝を有していない。適切には、最終的に目的とする燃料電池スタックが得られるまで、さまざまな燃料電池部品を繰り返し配置し/積層し/スタックする。

#### 【0272】

最終的な燃料電池スタックをそれから締め合わせ（clamped together）、燃料を適切な電解質（例えば、エチレングリコール溶液、メタノール、蟻酸、ホルムアルデヒド、あるいは小アルコール）に含浸させる。本明細書を通して開示されている構成、本技術分野において知られている構成をさらに加えて、実用的な燃料電池にしてもよい。

#### 【0273】

本発明の電気化学的触媒ナノ粒子とナノワイヤまたはカーボンブラックまたはカーボンパウダーまたは相互結合ナノワイヤ網状組織またはカーボンパウダーナノワイヤ複合物によって担持された電気化学的触媒ナノ粒子は、本明細書で開示された諸特徴を持たない他の触媒に比べて触媒活性が増大しているため、特定の用途で必要とされる触媒粒子の量を減らすことができ、それによって材料費を減らし、燃料電池の製造にかかる費用を減らすことができる。さらに、電極で使用する触媒がより少ないため、より薄い電極を製造することができる、それによって電極の抵抗を減らすことができる。

#### 【0274】

当業者ならば、本明細書に記載された方法及び応用例に対して、他の適当な修正及び調整を、本発明及びその実施形態の範囲から外れることなしに行い得ることは容易に理解できるであろう。本発明を詳細に記載してきたので、本発明は以下の実施例を参照することでより明確に理解できるであろう。以下の実施例はあくまでも説明のために本明細書に記すものであり、本発明を限定するものではない。

#### 【0275】

〔実施例〕

〔実施例3：電気化学的触媒ナノ粒子及びナノワイヤ担持電気化学的触媒ナノ粒子の作成〕

材料：

$RuCl_3 \cdot xH_2O$ （アルドリッチ社）、 $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ （アルドリッチ社）、無水エチレングリコール（アルドリッチ社）、0.5M NaOHエチレングリコール溶液。

10

20

30

40

50

## 【0276】

作成：

250 mg の  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  を 150 mL の三口フラスコに加えた。30 mL のエチレングリコールを加え、透明な溶液ができるまで磁性攪拌子で攪拌した（約数時間）。500 mg の  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  と 200 mL のさらなるエチレングリコールとを追加した。50 mL の 0.5 M  $\text{NaOH}$  溶液を加え、当該溶液を  $\text{Ar}$  ガスで浄化した。その後、当該溶液を油浴で、約 165 °C で約 3 時間加熱し、 $\text{PtRu}$  コロイド溶液を生成した。

## 【0277】

10 mL のエチレングリコールに懸濁した 100 mg の浸炭ナノワイヤを高周波音による分解で分散した。分散溶液は 250 mL のビーカーに移した。

10

## 【0278】

それから、15 mL の  $\text{PtRu}$  コロイド溶液をナノワイヤに加え、適切な濃度の硝酸を滴下して加えて、当該溶液の pH を 11 にした。さらなる硝酸（必要に応じて、10 mL の 0.0000065 % 硝酸、10 mL の 0.0002 % 硝酸、10 mL の 0.01 % 硝酸と 0.2 % 硝酸）を滴下して加え、当該溶液を pH 7 にした。当該溶液を 12 時間、攪拌した。さらなる一酸化窒素（0.2% 硝酸）を滴下して加え、当該溶液の pH を 4 にした。当該溶液をさらに 4 時間攪拌し、さらなる硝酸（6 % 硝酸）を滴下して加えて、溶液の pH を 1 にした。当該溶液をさらに 1 時間攪拌し、フィルタで濾過した。硝酸濃度を特定の濃度にするこ

20

## 【0279】

フィルタで濾過したナノワイヤ担持電気化学的触媒ナノ粒子を、脱イオン水で三回洗浄した後に脱イオン水に懸濁し、フィルタで濾過し、その後再度洗浄した。ナノワイヤによって担持された電気化学的触媒ナノ粒子を 120 °C で一晩、真空状態で乾燥させ、その後、180 °C にて空气中で 5 時間加熱した。

## 【0280】

上記の方法でナノワイヤによって担持された  $\text{PtRu}$  電気化学的触媒ナノ粒子のロットをいくつか作製し、 $x$  線回折及び  $x$  線光電子分光法にて性質を決定し、触媒の表面特徴、とりわけルテニウムに対する酸素の原子比率を決定した。ナノワイヤによって担持された  $\text{PtRu}$  電気化学的触媒ナノ粒子をそれから電極へと形成し、異なるロットの全体活性を測定した。

30

## 【0281】

これらの試験の結果を図 20 に示す。同図は、異なるロット毎に、0.5 V での全活性（mA/mg）と、 $\text{Ru}$  に対する酸素の測定比率との関係を示している。図 20 に示すように、 $\text{Ru}$  に対する酸素の原子比率が、約 3 を超える（たとえば、約 3.6 を超える）ナノ粒子では、ナノ粒子の全体活性が著しく上昇し、それは  $\text{Ru}$  に対する酸素の原子比率が約 3 未満のナノ粒子の活性に比べて、約 2 倍～5 倍を上回る数値である。

## 【0282】

相互結合ナノワイヤ網状組織に担持された  $\text{PtRu}$  電気化学的触媒ナノ粒子のいくつかのロットの特徴を、炭素担持体に担持した市販の  $\text{PtRu}$  触媒とともに、以下の表 1 に示す。

40

## 【0283】

【表 1】

表 1

特徴	ナノワイヤ担持PtRu触媒						炭素担持の 市販のPt Ru触媒
	ロット No:						
	127	127D	65	103D2	181-1	181-1D	
O/Ru	4.6	5.1	3.6	4.1	2.8	4.5	3
Ru 金属 (%)	0	0	2	0	9	<1	30
Pt 金属 (%)	92	71	87	77	98	92	94
N (%)	1.3	0.8	1.2	1	-	-	-
0.5Vでの電 流	110	141	156	142	27	63	27

10

20

## 【0284】

図23と24とに、表1の触媒の0.5Vでの電流値を示す。図23はRu金属の比率、図24はPt金属の比率として表されている。

実施例4：適合するイオノマーを有するMEAを形成

30

本発明の担持された電気化学的触媒（例：PtRuナノワイヤ触媒）は、市販の炭素担持触媒（例：PtRuカーボンブラックまたはカーボンペーパー）に比べて明確な利点を有している。その利点としては、次孔（primary pores）（例：20nm未満の細孔がないこと）、ナノワイヤ触媒の多孔性構造と使用されるイオノマーとのあいだで大きさが適合していること、浸炭ナノワイヤから電流を効率的に回収できることが挙げられる。

## 【0285】

イオノマー上のスルホン基の密度を増大させてイオノマーの側鎖を変化させることによって、イオノマー（例：ナフィオン）をナノワイヤによって担持された電気化学的触媒に適合させることができ、それによって、電解質イオノマーと接触している触媒の比率を上げることができる。例えば、平衡重量（equilibrant weight）（EW）が1000であるイオノマー、あるいはより低いEW（例：850）のイオノマー（例：Hyflon）は、直接メタノール型燃料電池におけるナノワイヤ担持電気化学的触媒の性能を上げる。ナノワイヤによって担持された電気化学的触媒はナノワイヤ担持体上で一直線に並び、それによって触媒をナノワイヤ構造における大きな細孔に露出させ、それによって調節されたイオノマーが効率的に触媒に接触し、イオノマーと接触している触媒の比率を上げる。

40

## 【0286】

本発明のナノワイヤ結合電気化学的触媒を含む5cm<sup>2</sup>のメタノール燃料電池の性能特徴をさまざまな方法で決定する。図25に、EW1000ナフィオンイオノマーを用いた燃料電池におけるナノワイヤに結合したPtRu触媒の電圧と出力密度（PD）とを示す。28%のPtRu結合ナノワイヤ触媒を含む触媒の0.23VにおけるPDは、48m

50

W / c m <sup>2</sup> と計算された。

【 0 2 8 7 】

図 2 6 は、 P t 触媒及び P t R u 触媒とナノワイヤ密度の比率とを異ならせた本発明の 4 種類 のナノワイヤ結合触媒のそれぞれについての、電流密度と電位対 D H E との関係を示すアノード分極化の結果である。

【 0 2 8 8 】

図 2 7 に示すのは、 P t 及び P t R u のナノワイヤ結合触媒に対する電流密度の関数としての、電圧と出力密度とを比較 (性能に対する E W 1 0 0 0 ナフィオンの影響を含む) したものである。

【 0 2 8 9 】

図 2 8 は、本発明の濃度を異ならせた 2 種類 の P t 触媒結合ナノワイヤのカソード分極化を、 P t 炭素結合触媒 ( T K K ) と比較しながら示している。 0 . 3 A / c m <sup>2</sup> の電流密度で 0 . 7 1 V の電圧となった。

【 0 2 9 0 】

図 2 9 は、 2 種類 の P t R u 担持カーボン触媒 ( T K K と 1 7 2 - 9 D ) における電位対 D H E と電流密度の関係を、本発明の 3 種類 のナノワイヤによって担持された P t R u 電気化学的触媒と比較しながら示している。上記 2 種類 の炭素担持触媒は E W 1 0 0 0 ナフィオンとともに用いられ、一方上記 3 種類 のナノワイヤによって担持された P t R u 担持触媒は E W 1 1 0 0 、 E W 1 0 0 0 、 E W 8 5 0 ナフィオンと比較される。上記ナノワイヤによって担持された P t R u 触媒は、 0 . 5 m g / c m <sup>2</sup> 、 3 0 % の触媒で形成され、燃料電池はメタノール燃料電池である。その結果によれば、 E W 1 1 0 0 を有するナノワイヤによって担持された P t R u 触媒が最大の性能を示し、それに続くのが、 E W 1 0 0 0 を有するナノワイヤによって担持された P t R u 触媒、 E W 1 0 0 0 を有する炭素によって担持された P t R u 触媒、 E W 8 5 0 を有するナノワイヤによって担持された P t R u 触媒であった。この結果を下記の表 2 にも示す。

【 0 2 9 1 】

【表 2】

表 2

電流密度 (mA/mg)	アノード 27708 w/EW850 (ア ノード電位 (V))	アノード 27708 w/EW1000 (ア ノード電位 (V))	アノード 27708 w/EW1100 (ア ノード電位 (V))	EW1000 と EW850 との Delta V	EW1100 と EW850 との Delta V
100	0.387	0.406	0.414	0.019	0.027
200	0.417	0.432	0.445	0.015	0.028
300	0.435	0.456	0.470	0.021	0.035

【 0 2 9 2 】

〔付録 A〕

アスペクト比が高い担持体物質に担持された触媒を含む触媒層を含む膜電極複合体であって、アスペクト比が低いナノワイヤ担持物質に担持された触媒は複数の凝集体を形成し、当該複数の凝集体の最大直径は 1 0 n m であり、当該複数の凝集体のうちの複数が当該

10

20

30

40

50

触媒層を形成し、当該触媒層における他の凝集体の少なくとも一つと接触している。触媒層の気孔率は70%よりも大きく、当該触媒層の平均細孔径は60nmよりも大きい。

【0293】

ナノワイヤ凝集体を集めて形成される触媒層は、気孔率が高く細孔がより大きいので、大量輸送(mass transport)において有利である。

【0294】

(実施例A) ナノワイヤ担持PtRu触媒、ナフィオンイオノマー溶液、水、2-プロパノールを超音波にて分散して、触媒分散液を形成した。この分散液を電解質膜に噴霧してアノード触媒層を形成した。炭素担持Pt触媒、ナフィオンイオノマー溶液、水、2-プロパノールの分散液を噴霧して、アノード触媒層とは反対の側にカソード触媒層を形成した。SEM画像は、最大直径が少なくとも10 $\mu$ mよりも大きいナノワイヤ担持触媒の凝集体を鮮明に示した。触媒層は、このような凝集体と大部分の凝集体とが少なくとも一つの他の凝集体と接触している不均一な構造を有する。当該触媒層の気孔率は82%と計算された。同様の方法で作製された触媒層について、細孔径分布を水銀圧入法によって測定したところ、ピークは147nmであることが判った。アノードに3mol/Lメタノールを、カソードにH<sub>2</sub>を供給することでアノードの分極特性を測定した。0.45Vにおいて、93.6mA/mg-PtRuのメタノール酸化電流が得られた。

10

【0295】

(比較例A) 炭素担持PtRu触媒、ナフィオンイオノマー溶液、水、2-プロパノールを超音波分散して、触媒分散液を生成した。この分散液を電解質膜に噴霧してアノード触媒層を形成した。カソードは実施例1と同様の方法で形成した。SEM画像は、最大直径が少なくとも10 $\mu$ mよりも大きな炭素担持触媒の凝集体は無視できるほどの量しかないことを示し、均一な構造を示した。触媒層の気孔率は51%であった。同様の方法で作製した触媒層について、細孔径分布を水銀圧入法により測定したところ、ピークは58nmであることが判った。0.45Vにおいて、77mA/mg-PtRuのメタノール酸化電流が得られた。

20

【0296】

(比較例B) ナノワイヤ担持PtRu触媒、ナフィオンイオノマー溶液、水、2-プロパノールを30分のあいだジルコニアビーズを用いて500rpmでボールミルして、触媒分散液を生成した。この分散液を電解質膜に噴霧してアノード触媒層を形成した。カソードは実施例1と同様の方法で形成した。SEM画像は、最大直径が少なくとも10 $\mu$ mよりも大きな炭素担持触媒の凝集体は無視できるほどの量しかないことを示し、均一な構造を示した。触媒層の気孔率は69%であった。0.45Vにおいて、75.4mA/mg-PtRuのメタノール酸化電流が得られた。

30

【0297】

アスペクト比が高い担持体物質に担持された触媒を含む触媒層を含む膜電極複合体であって、アスペクト比が低いナノワイヤ担持物質に担持された触媒は複数の凝集体を形成し、当該複数の凝集体の最大直径は10nmであり、当該複数の凝集体のうち複数が当該触媒層を形成し、当該触媒層における他の凝集体の少なくとも一つと接触している。

【0298】

触媒層の気孔率は70%以上であり、触媒層の平均細孔径は60nmよりも大きい。

40

【0299】

触媒分散液は、ナノワイヤ担持触媒、プロトン伝導性ポリマー、及び溶媒を超音波分散することで生成される。ナノワイヤ担持触媒は、その疎水性のために、分散液内で凝集体を形成する。超音波分散のせん断力はさほど強くはないので、超音波分散は凝集体の形成を妨げない。このような触媒分散液を電解質膜に噴霧して塗布する。上記の工程で得られる触媒層は複数の凝集体を含み、凝集体の最大直径は10nmよりも大きく、得られる細孔の平均径は60nmよりも大きい。

【0300】

凝集体間の間隙のため、大量輸送が促進される。そのため、電解質膜近辺の触媒にまで

50

も燃料と空気が効果的に供給され、この特徴は燃料電池を始動させる際に好都合である。触媒層が厚い場合でも燃料と空気の輸送特性は良好なので、触媒層に含まれる触媒の量を増やすことで、燃料電池の性能を容易に高めることができる。

【0301】

凝集体間の間隙が、二酸化炭素および空気の排出を促す。そのため、燃料電池の安定性が高まる。

【0302】

上記の凝集体構造を形成することで、高アスペクト比の担持材料が用いられた場合であっても、電解質膜が破損したり穴が開いたりするのを防ぐことができる。そのため、燃料電池の信頼性が高まる。

【0303】

触媒層とガス拡散層または集電装置とのあいだの界面抵抗が下がる。担持材料の凝集体を形成することで、接触面積が増えるからである。

【0304】

以上、本発明の実施形態のさまざまな例を提示した。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。これらの実施例を本明細書で提示したのは説明のためであり、限定のためではない。本明細書に含まれる教示内容に基づけば、代替の実施形態（本明細書で記載された内容の同等物、延長案、変形、逸脱等）は当業者には明らかであろう。そのような代替案も、本発明の範囲と精神に含まれる。

【0305】

本明細書で言及したすべての刊行物、特許、特許出願は本発明が属する技術分野における当業者の技術レベルを示しており、それらは参照によって本明細書に援用され、それは、個々の刊行物、特許、特許出願が参照によって援用されると具体的かつ個別に示された場合と同等の効果を有する。

【0306】

本発明は以下のように表現することもできる。

【0307】

（第一の発明）一つまたは複数の金属を含む電気化学的触媒ナノ粒子であって、当該ナノ粒子における金属の一つに対する酸素の原子比率が約3～約6である電気化学的触媒ナノ粒子。

【0308】

（第二の発明）ナノ粒子のサイズが、約1nm～約10nmである、上記第一の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

【0309】

（第三の発明）ナノ粒子における金属の一つに対する酸素の原子比率が、約3.6～約5である、上記第一の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

【0310】

（第四の発明）ナノ粒子における金属の一つに対する酸素の原子比率が、約3.6～約4である、上記第一の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

【0311】

（第五の発明）ナノ粒子における金属の一つに対する酸素の原子比率が、約3.6である、上記第一の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

【0312】

（第六の発明）上記金属はPt、Au、Pd、Ru、Re、Rh、Os、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、V、Cr、Mo、W及びそれらの合金または混合物の一つまたは複数を含む、上記第一の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

【0313】

（第七の発明）上記ナノ粒子がPtRuを含む、上記第一の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

【0314】

10

20

30

40

50

(第八の発明) Ruに対する酸素の比率が約3.6~約6である、上記第七の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

【0315】

(第九の発明) Ruに対する酸素の比率が約3.6~約5である、上記第七の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

【0316】

(第十の発明) Ruに対する酸素の比率が約3.6~約4である、上記第七の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

【0317】

(第十一の発明) Ruに対する酸素の比率が約3.6である、上記第七の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

10

【0318】

(第十二の発明) 金属ルテニウムの比率が約30%未満であり、金属白金の比率が約70%~約87%であり、上記ナノ粒子が窒素を含んでいる、上記第七の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

【0319】

(第十三の発明) 金属ルテニウムの比率が約20%未満である、上記第十二の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

【0320】

(第十四の発明) 金属ルテニウムの比率が約10%未満である、上記第十二の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

20

【0321】

(第十五の発明) 金属ルテニウムの比率が約2%未満である、上記第十二の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

【0322】

(第十六の発明) 上記PtRuナノ粒子の格子定数が3.923よりも大きい、上記第七の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

【0323】

(第十七の発明) 上記PtRuナノ粒子の結晶サイズが2.2nm未満である、上記第七の発明の電気化学的触媒ナノ粒子。

30

【0324】

(第十八の発明) ナノ粒子におけるRuに対する酸素の原子比率が約3~約6であり、金属ルテニウムの比率が約30%未満であり、金属白金の比率が、約70%~約87%である、PtRu電気化学的触媒ナノ粒子。

【0325】

(第十九の発明) ナノ粒子におけるRuに対する酸素の原子比率が約3.6~約4であり、金属ルテニウムの比率が約2%未満であり、金属白金の比率が約70%~約87%であり、当該ナノ粒子が窒素を含んでいる、PtRu電気化学的触媒ナノ粒子。

【0326】

(第二十の発明) 上記ナノ粒子の格子定数が3.923よりも大きい、上記第十九発明のPtRu電気化学的触媒ナノ粒子。

40

【0327】

(第二十一の発明) 上記ナノ粒子の結晶サイズが2.2nm未満である、上記第十九発明のPtRu電気化学的触媒ナノ粒子。

【0328】

(第二十二の発明) 一つまたは複数の金属を含むナノ粒子を含み、当該ナノ粒子における金属の一つに対する酸素の原子比率が約3~約6である、ナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0329】

(第二十三の発明) 上記ナノ粒子のサイズが約1nm~約10nmである、上記第二十

50

二の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0330】

(第二十四の発明) 上記ナノ粒子における金属の一つに対する酸素の原子比率が約3.6~約5である、上記第二十二の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0331】

(第二十五の発明) 上記ナノ粒子における金属の一つに対する酸素の原子比率が約3.6~約4である、上記第二十二の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0332】

(第二十六の発明) 上記ナノ粒子における金属の一つに対する酸素の原子比率が約3.6である、上記第二十二の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

10

【0333】

(第二十七の発明) 上記金属はPt、Au、Pd、Ru、Re、Rh、Os、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、V、Cr、Mo、W及びそれらの合金または混合物の一つまたは複数を含む、上記第二十二の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0334】

(第二十八の発明) 上記ナノ粒子はPtRuを含む、上記第二十二の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0335】

(第二十九の発明) Ruに対する酸素の比率が約3.6~約6である、上記第二十八の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

20

【0336】

(第三十の発明) Ruに対する酸素の比率が約3.6~約5である、上記第二十八の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0337】

(第三十一の発明) Ruに対する酸素の比率が約3.6~約4である、上記第二十八の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0338】

(第三十二の発明) Ruに対する酸素の比率が約3.6である、上記第二十八の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0339】

(第三十三の発明) 金属ルテニウムの比率が約30%未満であり、金属白金の比率が約70%~約87%であり、上記ナノ粒子が窒素を含む、上記第二十八の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

30

【0340】

(第三十四の発明) 金属ルテニウムの比率が約20%未満である、上記第三十三の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0341】

(第三十五の発明) 金属ルテニウムの比率が約10%未満である、上記第三十三の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0342】

(第三十六の発明) 金属ルテニウムの比率が約2%未満である、上記第三十三の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

40

【0343】

(第三十七の発明) 当該PtRuナノ粒子の格子定数が3.923よりも大きい、上記第二十八の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0344】

(第三十八の発明) 上記PtRuナノ粒子の結晶サイズが2.2nm未満である、上記第二十八の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0345】

(第三十九の発明) 上記ナノワイヤがRuO<sub>2</sub>、SiC、GaN、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>

50



、 $WC_x$ 、 $MoC_x$ 、 $ZrC$ 、 $WN_x$ 、および、 $MoN_x$ （ $x$ は正の整数）のナノワイヤからなる群から選ばれる、上記第二十二の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0346】

（第四十の発明）PtRuナノ粒子を含み、当該ナノ粒子におけるRuに対する酸素の原子比率が約3～約6であり、金属ルテニウムの比率が約30%未満であり、金属白金の比率が約70%～約90%である、ナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0347】

（第四十一の発明）上記ナノ粒子におけるRuに対する酸素の原子比率が約3.6～約4であり、金属ルテニウムの比率が約2%未満であり、金属白金の比率が約70%～約87%であり、上記ナノ粒子が窒素を含む、第四十の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

10

【0348】

（第四十二の発明）上記ナノワイヤが $RuO_2$ 、 $SiC$ 、 $GaN$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $WC_x$ 、 $MoC_x$ 、 $ZrC$ 、 $WN_x$ 、および、 $MoN_x$ （ $x$ は正の整数）のナノワイヤからなる群から選ばれる、上記第四十の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0349】

（第四十三の発明）上記ナノ粒子の格子定数が3.923よりも大きい、上記第四十の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

【0350】

（第四十四の発明）上記ナノ粒子の結晶サイズが2.2nm未満である、上記第四十の発明のナノワイヤ担持電気化学的触媒。

20

【0351】

（第四十五の発明）一つまたは複数の金属を含む電気化学的触媒ナノ粒子を含み、当該ナノ粒子における金属の一つに対する酸素の原子比率が約3～約6である、膜電極複合体。

【0352】

（第四十六の発明）上記ナノ粒子のサイズが約1nm～約10nmである、上記第四十五の発明の膜電極複合体。

【0353】

（第四十七の発明）上記ナノ粒子における金属の一つに対する酸素の原子比率が約3.6～約5である、上記第四十五の発明の膜電極複合体。

30

【0354】

（第四十八の発明）上記ナノ粒子における金属の一つに対する酸素の原子比率が約3.6～約4である、上記第四十五の発明の膜電極複合体。

【0355】

（第四十九の発明）上記ナノ粒子における金属の一つに対する酸素の原子比率が約3.6である、上記第四十五の発明の膜電極複合体。

【0356】

（第五十の発明）上記金属はPt、Au、Pd、Ru、Re、Rh、Os、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、V、Cr、Mo、W及びそれらの合金または混合物の一つまたは複数を含む、上記第四十五の発明の膜電極複合体。

40

【0357】

（第五十一の発明）上記ナノ粒子がPtRuを含む、上記第四十五の発明の膜電極複合体。

【0358】

（第五十二の発明）Ruに対する酸素の比率が約3.6～約6である、上記第五十一の発明の膜電極複合体。

【0359】

（第五十三の発明）Ruに対する酸素の比率が約3.6～約5である、上記第五十一の発明の膜電極複合体。

50

- 【0360】  
(第五十四の発明) Ru に対する酸素の比率が約 3.6 ~ 約 4 である、上記第五十一の発明の膜電極複合体。
- 【0361】  
(第五十五の発明) Ru に対する酸素の比率が約 3.6 である、上記第五十一の発明の膜電極複合体。
- 【0362】  
(第五十六の発明) 金属ルテニウムの比率が約 30% 未満であり、金属白金の比率が約 70% ~ 約 87% であり、上記ナノ粒子が窒素を含む、上記第五十一の発明の膜電極複合体。 10
- 【0363】  
(第五十七の発明) 金属ルテニウムの比率が約 20% 未満である、上記第五十六の発明の膜電極複合体。
- 【0364】  
(第五十八の発明) 金属ルテニウムの比率が約 10% 未満である、上記第五十六の発明の膜電極複合体。
- 【0365】  
(第五十九の発明) 金属ルテニウムの比率が約 2% 未満である、上記第五十六の発明の膜電極複合体。
- 【0366】  
(第六十の発明) 上記 PtRu ナノ粒子の格子定数が 3.923 よりも大きい、上記第五十一の発明の膜電極複合体。 20
- 【0367】  
(第六十一の発明) 上記 PtRu ナノ粒子の結晶サイズが 2.2 nm 未満である、上記第五十一の発明の膜電極複合体。
- 【0368】  
(第六十二の発明) PtRu 電気化学的触媒ナノ粒子を含み、当該ナノ粒子における Ru に対する酸素の原子比率が約 3 ~ 約 6 であり、金属ルテニウムの比率が約 30% であり、金属白金の比率が約 70% ~ 約 90% である、膜電極複合体。
- 【0369】  
(第六十三の発明) 上記ナノ粒子における Ru に対する酸素の原子比率が約 3 ~ 約 4 であり、金属ルテニウムの比率が約 10% 未満であり、金属白金の比率が約 70% ~ 約 87% であり、上記ナノ粒子が窒素を含んでいる、上記第六十二の発明の膜電極複合体。 30
- 【0370】  
(第六十四の発明) 上記電気化学的触媒ナノ粒子がナノワイヤ担持電気化学的触媒ナノ粒子である、上記第六十二の発明の膜電極複合体。
- 【0371】  
(第六十五の発明) 燃料電池の部品である、上記第六十二の発明の膜電極複合体。
- 【0372】  
(第六十六の発明) メタノール燃料電池、蟻酸燃料電池、エタノール燃料電池、水素燃料電池、またはエチレングリコール燃料電池の部品である、上記第六十五の発明の膜電極複合体。 40
- 【0373】  
(第六十七の発明) 上記ナノ粒子の格子定数が 3.923 よりも大きい、上記第六十二の発明の膜電極複合体。
- 【0374】  
(第六十八の発明) 上記ナノ粒子の結晶サイズが 2.2 nm 未満である、上記第五十一の発明の膜電極複合体。
- 【0375】  
(第六十九の発明) ナノ粒子における Ru に対する酸素の原子比率が約 3.6 ~ 約 6 で 50

あり、金属ルテニウムの比率が約30%未満であり、金属白金の比率が約70%～約90%であるナノワイヤ担持PtRu電気化学的触媒ナノ粒子を形成する方法であって、

(a)  $\text{RCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ 、エチレングリコール、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}$ を組み合わせてPtRuコロイド溶液を作る工程と、

(b) 工程(a)で作られた溶液をナノワイヤの懸濁液に加えてナノワイヤPtRuコロイド溶液を作る工程と、

(c) 上記ナノワイヤPtRuコロイド溶液のpHを下げる工程と、

(d) 上記ナノワイヤ担持PtRu電気化学的触媒ナノ粒子を回収する工程と、を含む方法。

【0376】

(第七十の発明) 上記加える工程は、工程(a)で作られた溶液を炭素含有ナノワイヤの懸濁液に加える工程を含む、上記第六十九の発明の方法。

【0377】

(第七十一の発明) 上記pHを下げる工程は、約18時間のあいだに、硝酸を用いて、上記pHを11へ、その後pHを7へ、その後pHを4へ、その後pHを1へ下げる工程を含む、上記第六十九の発明の方法。

【0378】

(七十二の発明) 上記回収する工程は、上記ナノワイヤ担持PtRu電気化学的触媒ナノ粒子をフィルタで濾過して洗浄する工程を含む、上記第六十九の発明の方法。

【0379】

(第七十三の発明) 上記回収工程の後、上記ナノワイヤ担持PtRu電気化学的触媒ナノ粒子を約180℃にて、約5時間加熱する工程をさらに含む、上記第六十九の発明の方法。

【0380】

(第七十四の発明) 燃料電池の膜電極複合体用の触媒担持体であって、架橋されたカーボンパウダーを含み、当該パウダーはその上に少なくとも一つの金属触媒が堆積されている触媒担持体。

【0381】

(第七十五の発明) 上記金属触媒はPt、Au、Pd、Ru、Re、Rh、Os、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、V、Cr、Mo、W及びそれらの合金または混合物の一つまたは複数を含む、上記第七十四の発明の触媒担持体。

【0382】

(第七十六の発明) 上記触媒金属は、直径が約10nm未満または約5nm未満のナノ粒子を含む、上記第七十四の発明の触媒担持体。

【0383】

(第七十七の発明) 上記架橋されたカーボンパウダーは、グラフェンシートで架橋されている、上記第七十四の発明の触媒担持体。

【0384】

(第七十八の発明) 上記カーボンパウダーと接するプロトン伝導性ポリマーをさらに含む、上記第七十四の発明の触媒担持体。

【0385】

(第七十九の発明) 上記膜電極複合体は、直接メタノール型燃料電池(DMFC)の部品である、上記第七十四の発明の触媒担持体。

【0386】

(第八十の発明) 上記触媒金属は、PtRuを含むナノ粒子を含む、上記第七十四の発明の触媒担持体。

【0387】

(第八十一の発明) 上記ナノ粒子におけるRuに対する酸素の原子比率が、約3.6～約6である、上記第八十の発明の触媒担持体。

【0388】

10

20

30

40

50

(第八十二の発明) Ruに対する酸素の原子比率が、約3.6~約5である、上記第八十一の発明の触媒担持体。

【0389】

(第八十三の発明) Ruに対する酸素の原子比率が、約3.6~約4である、上記第八十一の発明の触媒担持体。

【0390】

(第八十四の発明) Ruに対する酸素の原子比率が、約3.6である、上記第八十一の発明の触媒担持体。

【0391】

(第八十五の発明) 金属ルテニウムの比率が約30%未満であり、金属白金の比率が約70%~約87%であり、上記ナノ粒子が窒素を含んでいる、上記第八十の発明の触媒担持体。

10

【0392】

(第八十六の発明) 金属ルテニウムの比率が約20%未満である、上記第八十五の発明の触媒担持体。

【0393】

(第八十七の発明) 金属ルテニウムの比率が約10%未満である、上記第八十五の発明の触媒担持体。

【0394】

(第八十八の発明) 金属ルテニウムの比率が約2%未満である、上記第八十五の発明の触媒担持体。

20

【0395】

(第八十九の発明) 上記PtRuナノ粒子の格子定数が3.923よりも大きい、上記第八十の発明の触媒担持体。

【0396】

(第九十の発明) 上記PtRuナノ粒子の結晶サイズが2.2nm未満である、上記第八十の発明の触媒担持体。

【0397】

(第九十一の発明) 燃料電池の膜電極複合体用の触媒担持体であって、無機ナノワイヤの網状組織とカーボンパウダーとの複合物を含み、当該ナノワイヤはその上に少なくとも一つの金属触媒が堆積されている、触媒担持体。

30

【0398】

(第九十二の発明) 上記触媒金属はPt、Au、Pd、Ru、Re、Rh、Os、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、V、Cr、Mo、W及びそれらの合金または混合物の一つまたは複数を含む、上記第九十一の発明の触媒担持体。

【0399】

(第九十三の発明) 上記触媒金属は、直径が約10nm未満または約5nm未満のナノ粒子を含む、上記第九十一の発明の触媒担持体。

【0400】

(第九十四の発明) 上記ナノワイヤはRuO<sub>2</sub>、SiC、GaN、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、WC<sub>x</sub>、MoC<sub>x</sub>、ZrC、WN<sub>x</sub>、及び、MoN<sub>x</sub>のナノワイヤを含む群から選ばれる、上記第九十一の触媒担持体。

40

【0401】

(第九十五の発明) 上記ナノ粒子と接するプロトン伝導性ポリマーをさらに含む、上記第九十一の発明の触媒担持体。

【0402】

(第九十六の発明) 上記膜電極複合体は、直接メタノール型燃料電池(DMFC)の部品である、上記第九十一の発明の触媒担持体。

【0403】

(第九十七の発明) 上記触媒金属はPtRuを含むナノ粒子を含む、上記第九十一の発

50

明の触媒担持体。

【0404】

(第九十八の発明)上記ナノ粒子におけるRuに対する酸素の原子比率が、約3.6~約6である、上記第九十七の発明の触媒担持体。

【0405】

(第九十九の発明)Ruに対する酸素の原子比率が、約3.6~約5である、上記第九十八の発明の触媒担持体。

【0406】

(第百の発明)Ruに対する酸素の原子比率が、約3.6~約4である、上記第九十八の発明の触媒担持体。

10

【0407】

(第百一の発明)Ruに対する酸素の原子比率が、約3.6である、上記第九十八の発明の触媒担持体。

【0408】

(第百二の発明)金属ルテニウムの比率が約30%未満であり、金属白金の比率が約70%~約87%であり、上記ナノ粒子が窒素を含んでいる、上記第九十七の発明の触媒担持体。

【0409】

(第百三の発明)金属ルテニウムの比率が約20%未満である、上記第百二の発明の触媒担持体。

20

【0410】

(第百四の発明)金属ルテニウムの比率が約10%未満である、上記第百二の発明の触媒担持体。

【0411】

(第百五の発明)金属ルテニウムの比率が約2%未満である、上記第百二の発明の触媒担持体。

【0412】

(第百六の発明)上記PtRuナノ粒子の格子定数が3.923よりも大きい、上記第九十七の発明の触媒担持体。

【0413】

(第百七の発明)上記PtRuナノ粒子の結晶サイズが2.2nm未満である、上記第九十七の発明の触媒担持体。

30

【0414】

(第百八の発明)燃料電池の膜電極複合体用の触媒担持体であって、カーボンブラックを含み、当該カーボンブラックはその上に少なくとも一つの金属触媒が堆積されている、触媒担持体。

【0415】

(第百九の発明)上記触媒金属はPt、Au、Pd、Ru、Re、Rh、Os、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、V、Cr、Mo、W及びそれらの合金または混合物の一つまたは複数を含む、上記第百八の発明の触媒担持体。

40

【0416】

(第百十の発明)上記触媒金属は直径が約10nm未満または約5nm未満のナノ粒子を含む、上記第百八の発明の触媒担持体。

【0417】

(第百十一の発明)上記カーボンブラックと接するプロトン伝導性ポリマーをさらに含む、上記第百八の発明の触媒担持体。

【0418】

(第百十二の発明)上記膜電極複合体は、直接メタノール型燃料電池(DMFC)の部品である、上記第百八の発明の触媒担持体。

【0419】

50

(第百十三の発明) 上記触媒金属は PtRu を含むナノ粒子を含む、上記第百八の発明の触媒担持体。

【0420】

(第百十四の発明) 上記ナノ粒子における Ru に対する酸素の原子比率が、約 3.6 ~ 約 6 である、上記第百十三の発明の触媒担持体。

【0421】

(第百十五の発明) Ru に対する酸素の原子比率が約 3.6 ~ 約 5 である、上記第百十四の発明の触媒担持体。

【0422】

(第百十六の発明) Ru に対する酸素の原子比率が、約 3.6 ~ 約 4 である、上記第百十四の発明の触媒担持体。

【0423】

(第百十七の発明) Ru に対する酸素の原子比率が約 3.6 である、上記第百十四の発明の触媒担持体。

【0424】

(第百十八の発明) 金属ルテニウムの比率が約 30% 未満であり、金属白金の比率が約 70% ~ 約 87% であり、上記ナノ粒子が窒素を含んでいる、上記第百十三の発明の触媒担持体。

【0425】

(第百十九の発明) 金属ルテニウムの比率が約 20% 未満である、上記第百十八の発明の触媒担持体。

【0426】

(第百二十の発明) 金属ルテニウムの比率が約 10% 未満である、上記第百十八の発明の触媒担持体。

【0427】

(第百二十一の発明) 金属ルテニウムの比率が約 2% 未満である、上記第百十八の発明の触媒担持体。

【0428】

(第百二十二の発明) 上記 PtRu ナノ粒子の格子定数が 3.923 よりも大きい、上記第百十三の発明の触媒担持体。

【0429】

(第百二十三の発明) 上記 PtRu ナノ粒子の結晶サイズが 2.2 nm 未満である、上記第百十三の発明の触媒担持体。

【産業上の利用可能性】

【0430】

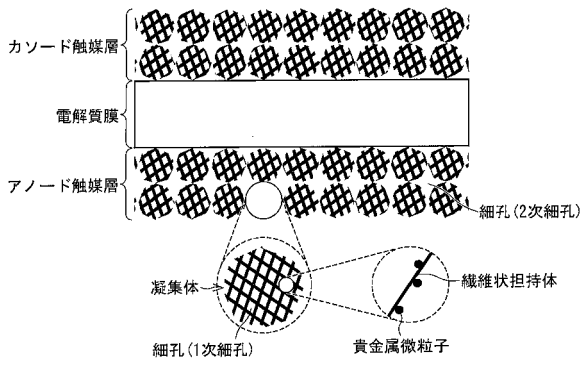
本発明によれば、コンパクトであるとともに発電特性が良好な触媒層、燃料電池用膜電極複合体、燃料電池、およびその製造方法を提供することができる。そのため、本発明はさまざまな電池(例えば燃料電池)に適用可能である。

10

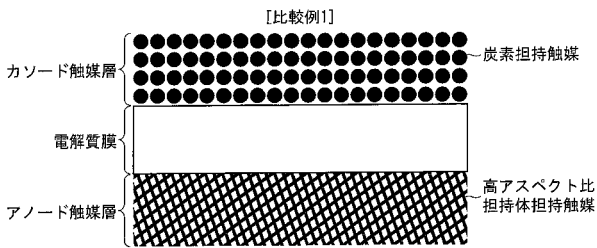
20

30

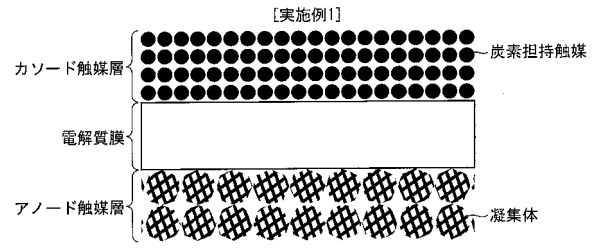
【 図 1 】



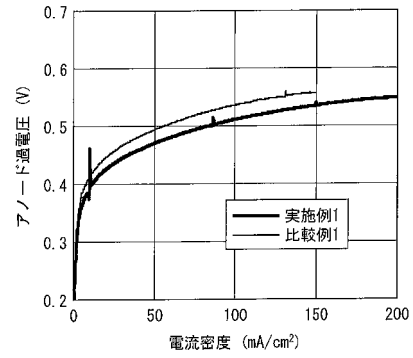
【 図 2 】



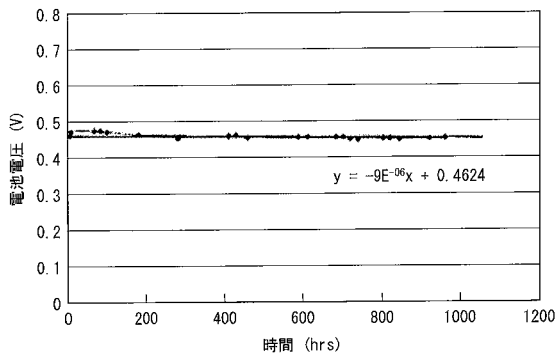
【 図 3 】



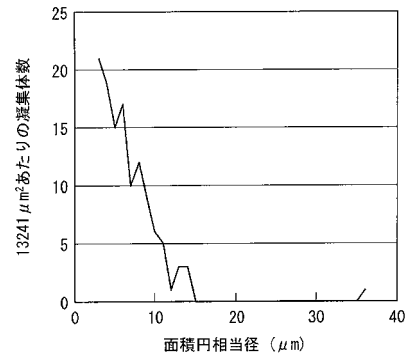
【 図 5 】



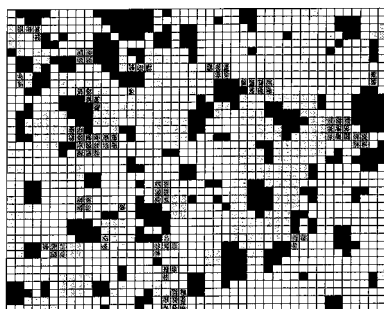
【 図 6 】



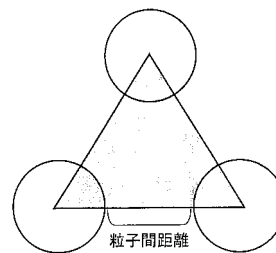
【 図 9 】



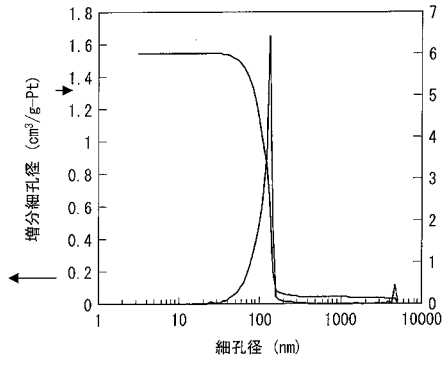
【 図 8 】



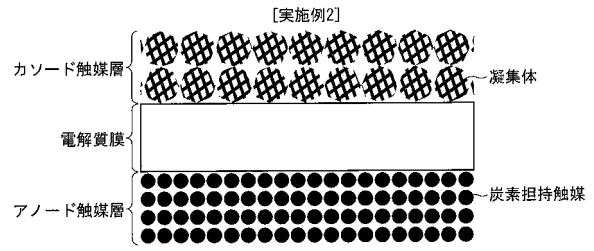
【 図 10 】



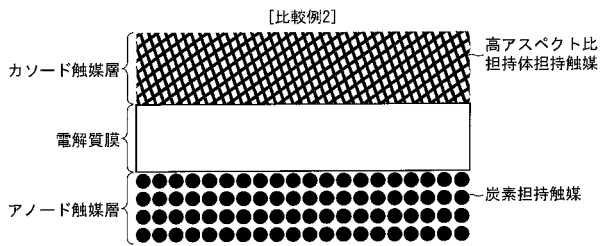
【 図 1 2 】



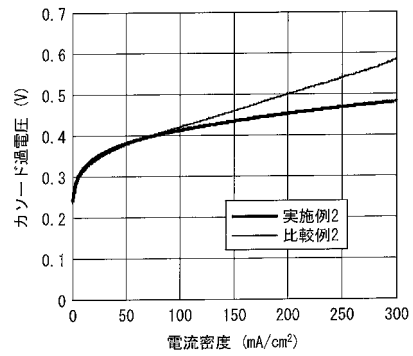
【 図 1 5 】



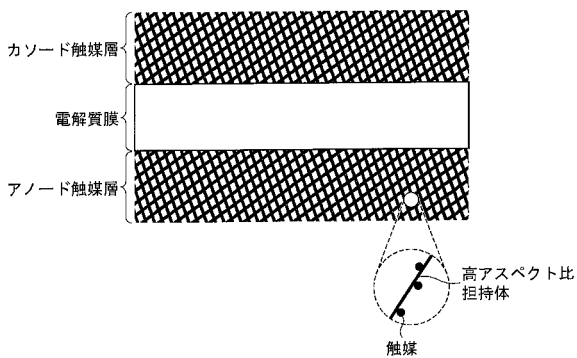
【 図 1 4 】



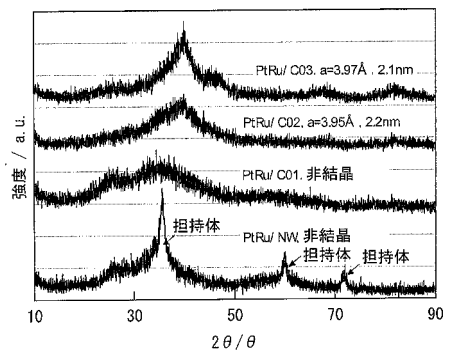
【 図 1 6 】



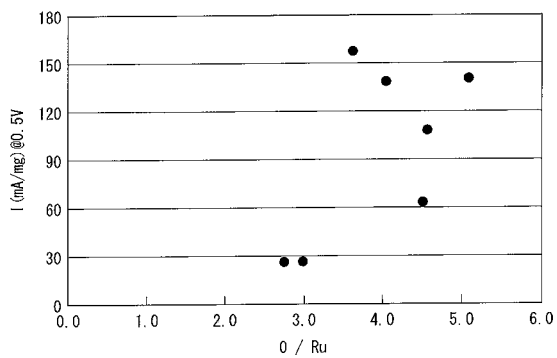
【 図 1 8 】



【 図 2 1 】

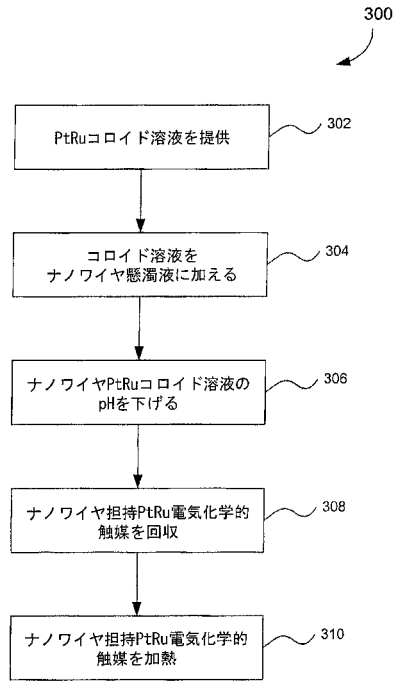


【 図 2 0 】

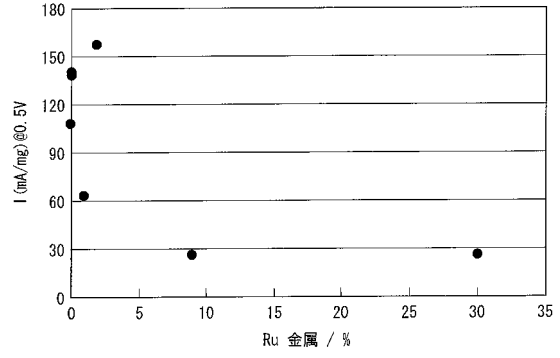




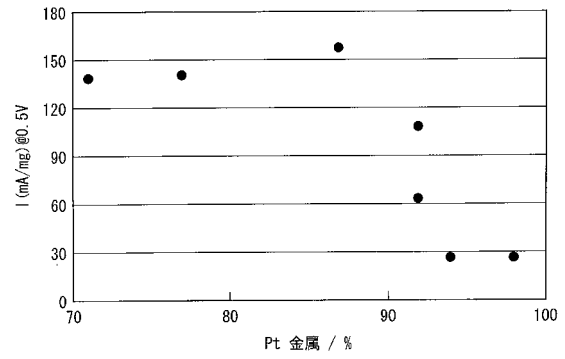
【 図 2 2 】



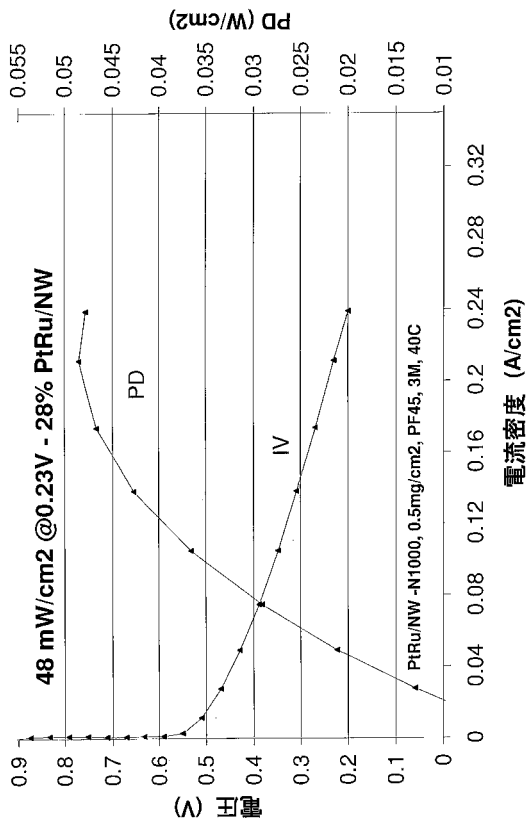
【 図 2 3 】



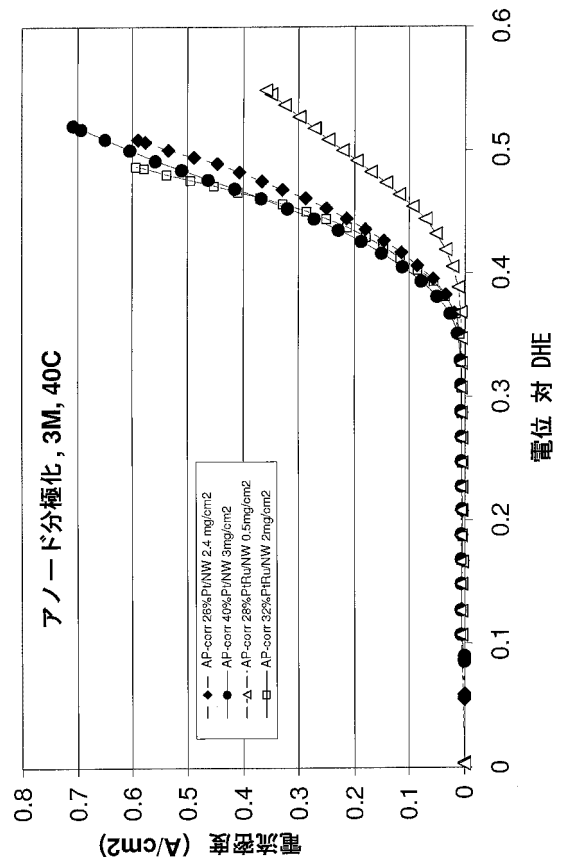
【 図 2 4 】



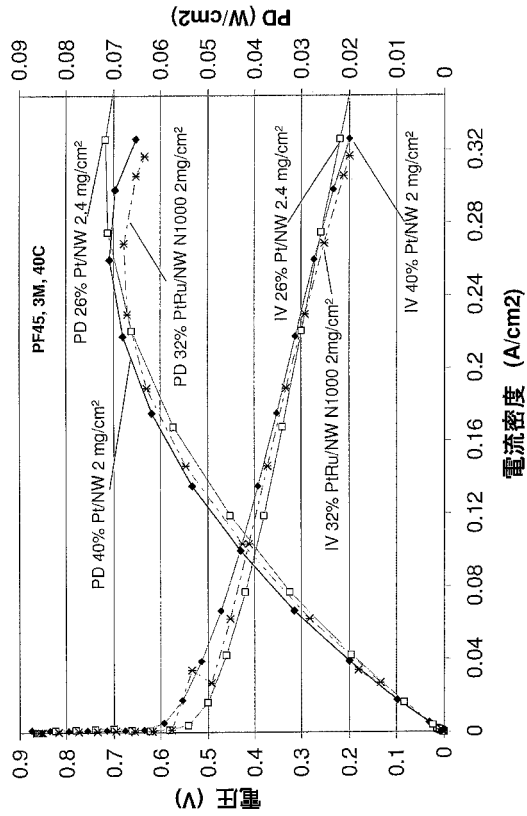
【 図 2 5 】



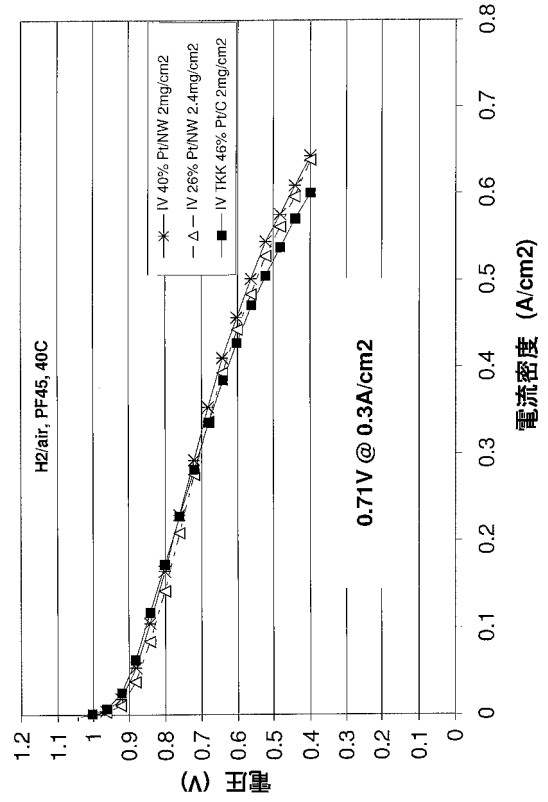
【 図 2 6 】



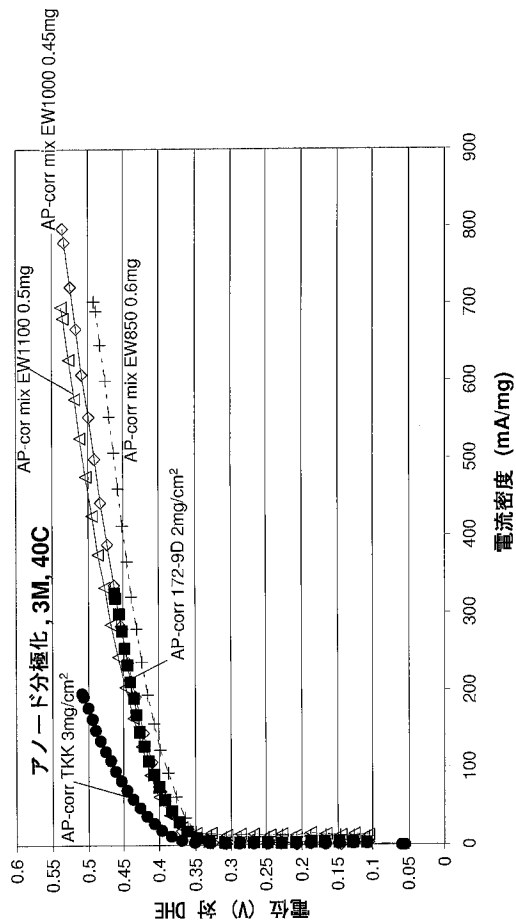
【 図 2 7 】



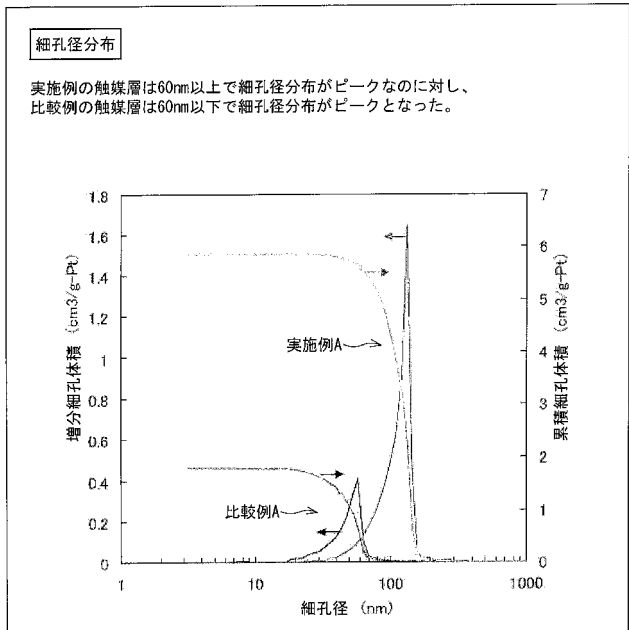
【 図 2 8 】



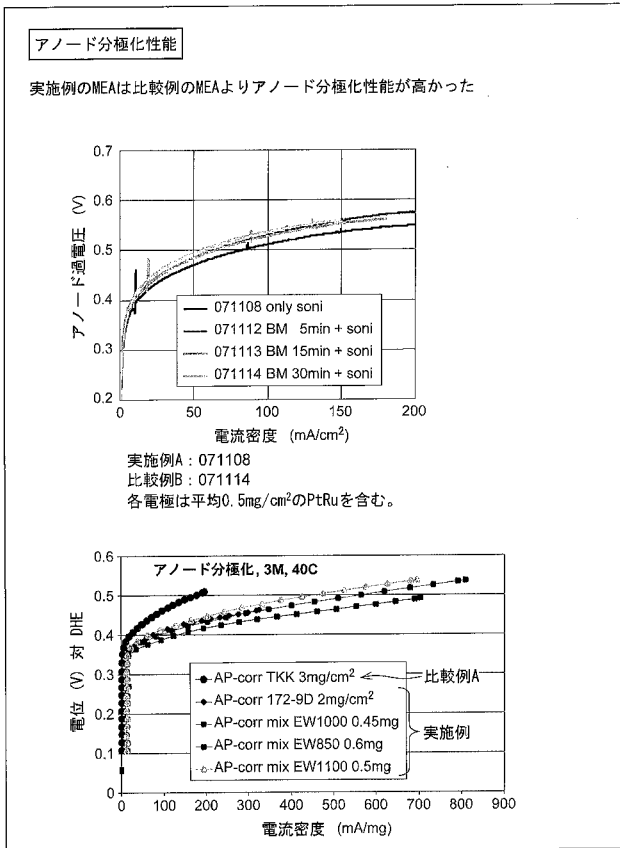
【 図 2 9 】



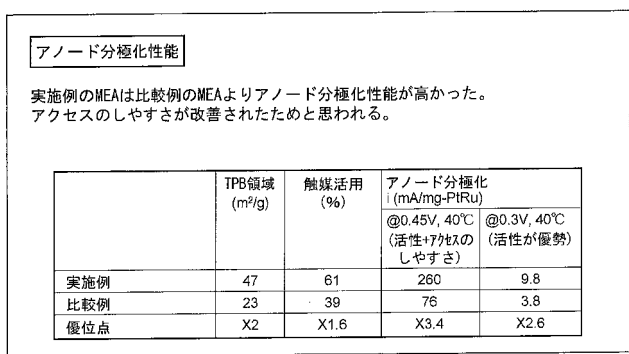
【 図 3 1 】



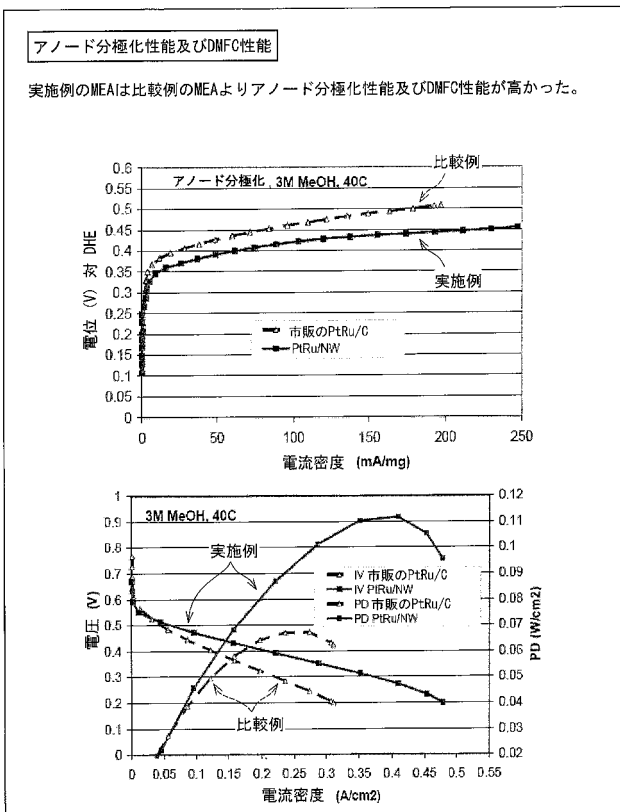
【 図 3 2 】



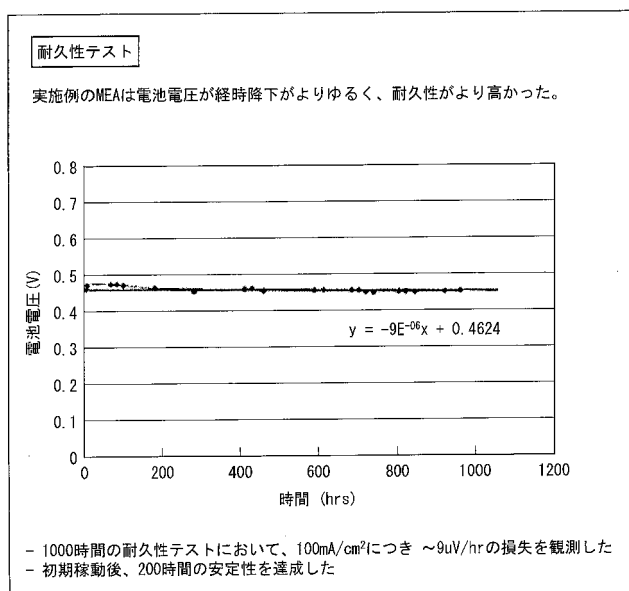
【 図 3 3 】



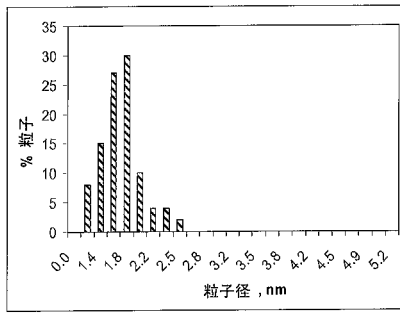
【 図 3 4 】



【 図 3 5 】



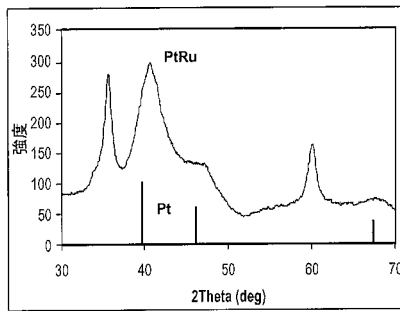
【 図 3 7 B 】



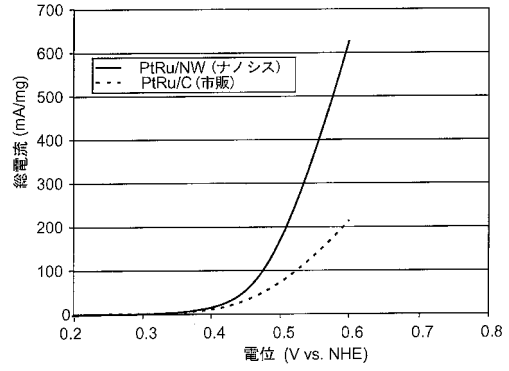
【 図 3 8 B 】

	直径 nm XRD	直径 nm TEM	格子面間隔 nm
PtRu/NW	2.7	2.1	0.236
Pt/C ref.	3.2	3.0	0.241

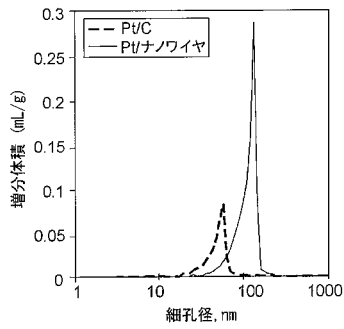
【 図 3 8 A 】



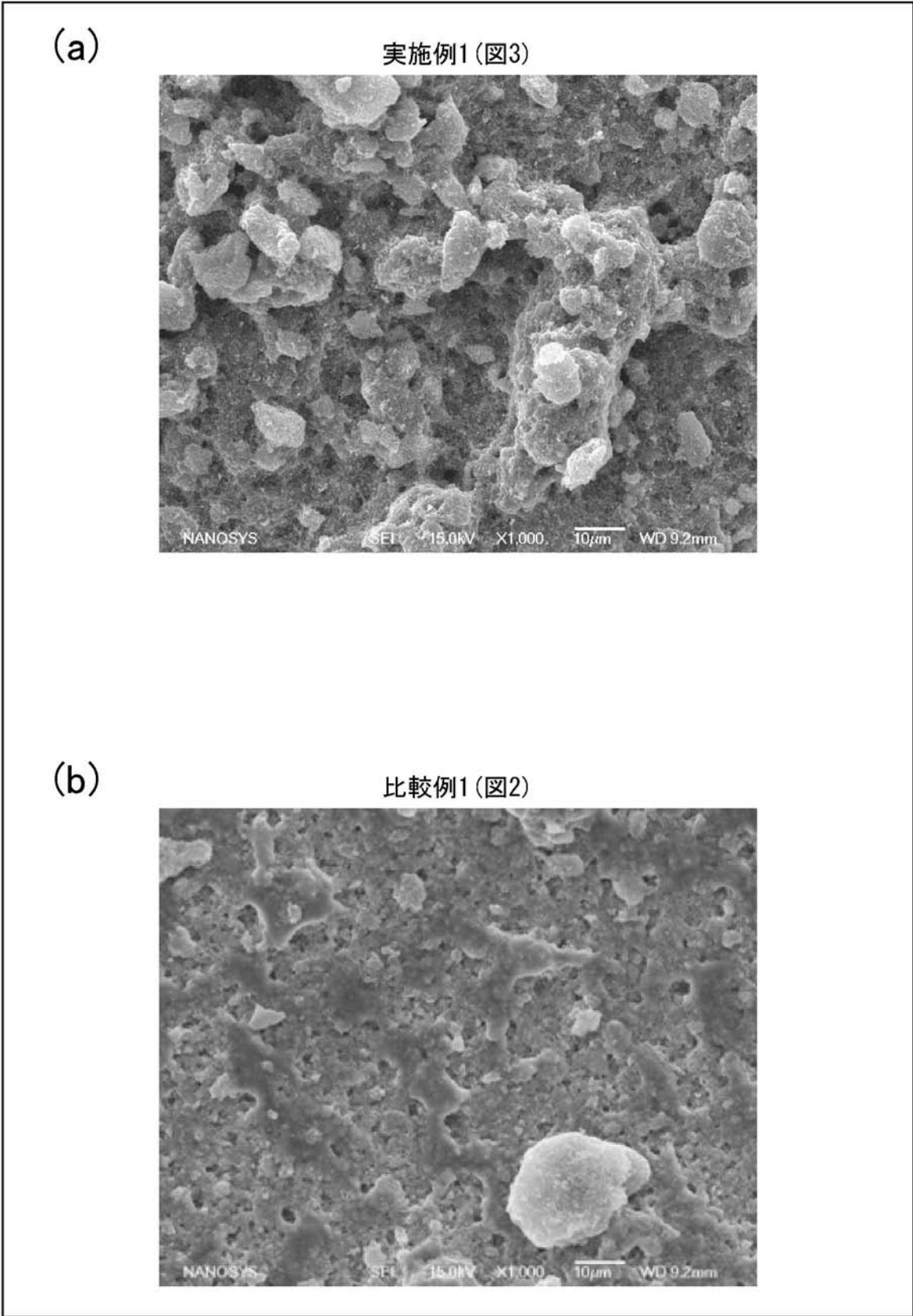
【 図 3 9 B 】



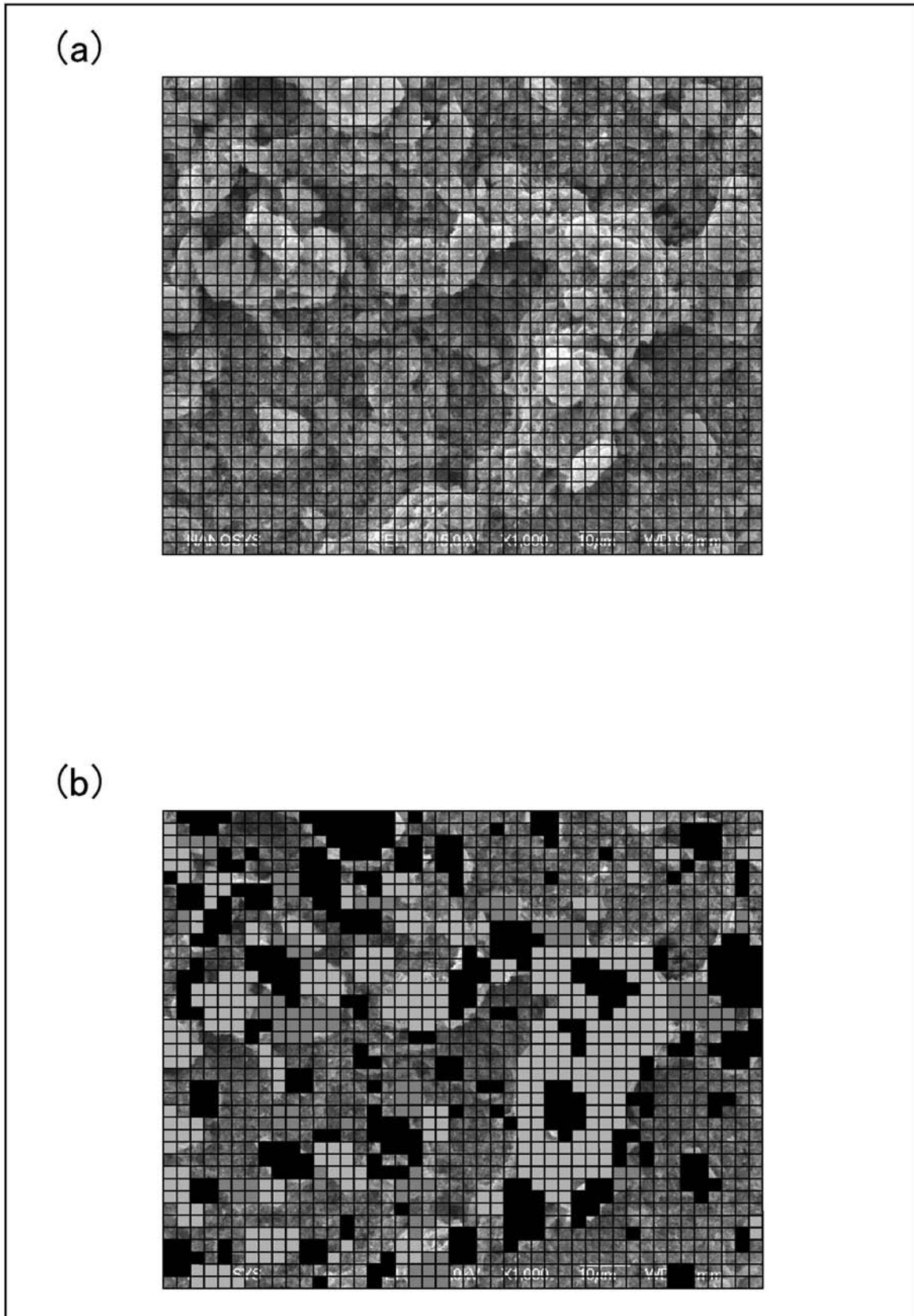
【 図 4 0 A 】



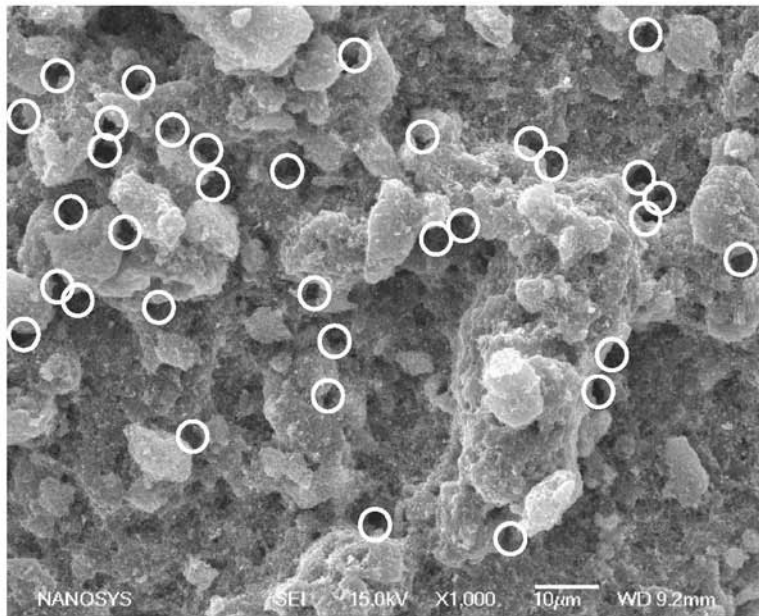
【 図 4 】



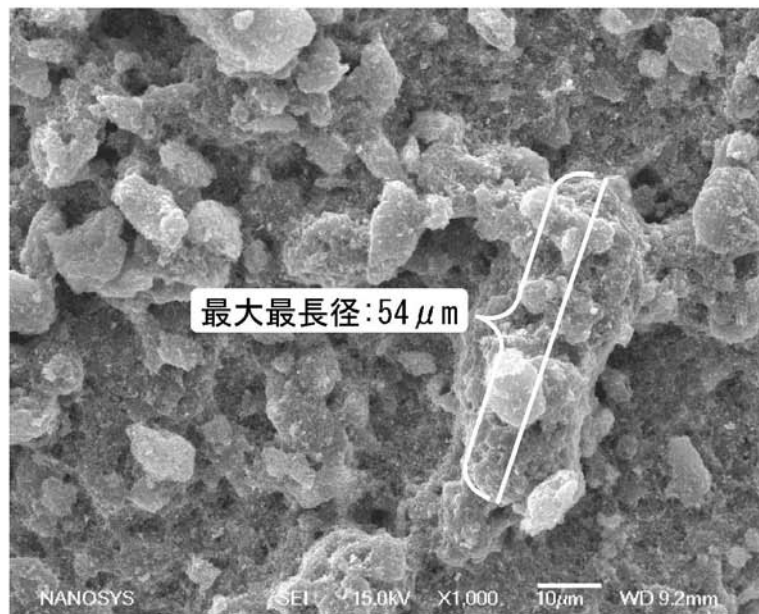
【 図 7 】



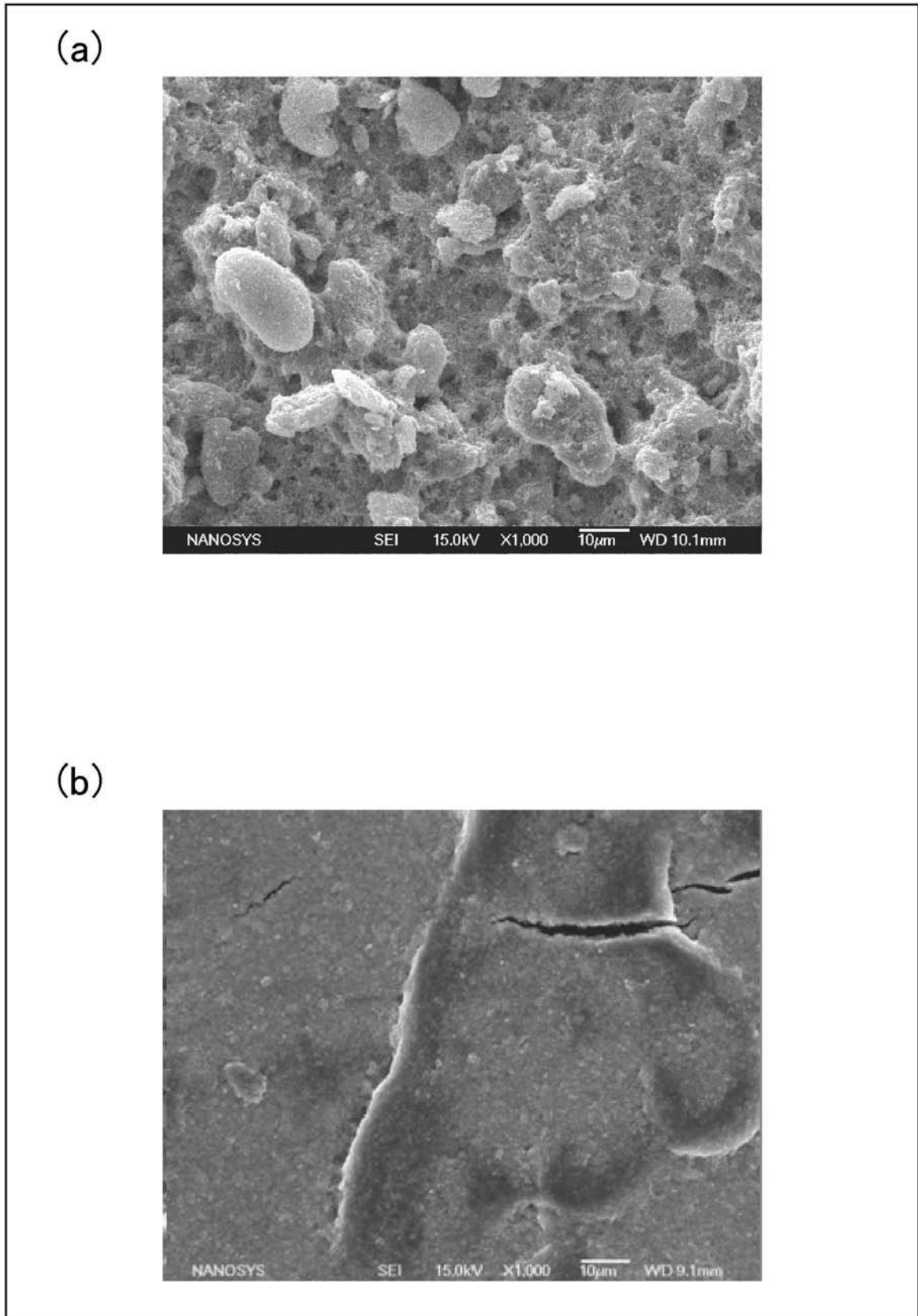
【 図 1 1 】



【 図 1 3 】

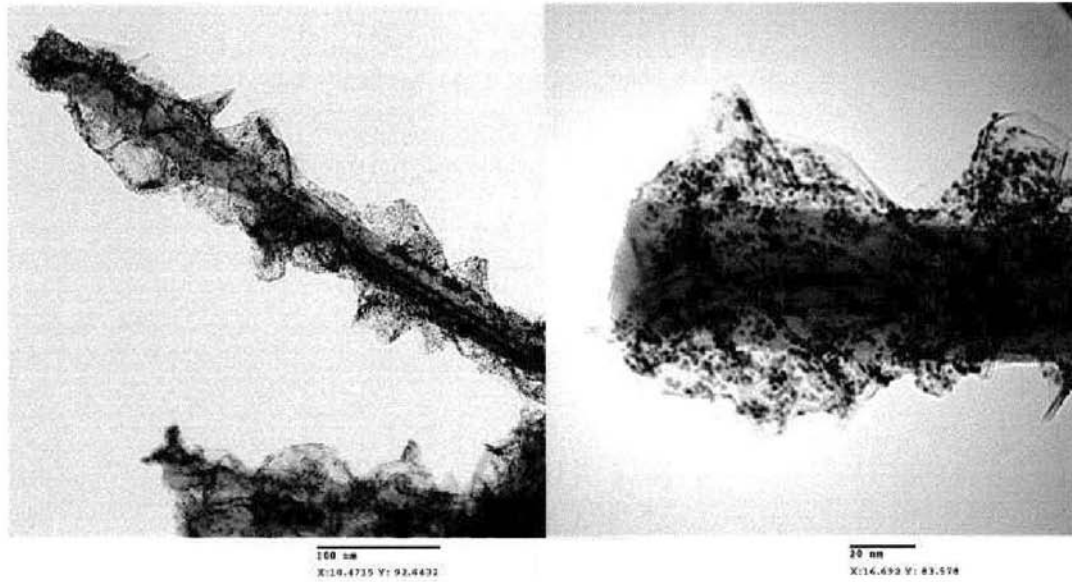


【 図 17 】





【 図 1 9 】



【 図 3 0 】

**SEM写真：凝集体構造の比較**

実施例では触媒層は多数の凝集体から構成されているのに対し、  
比較例では凝集体は実質的に存在しない

**実施例A**

NANOSYS SEI 15.0kV X1000 10µm WD 9.2mm

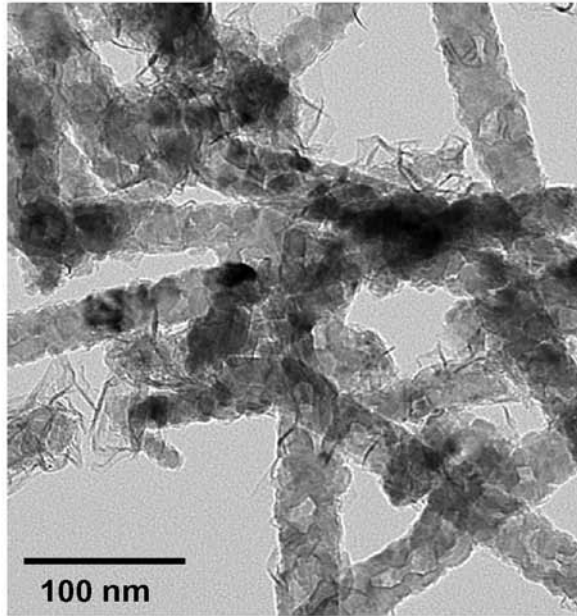
**比較例A**

NANOSYS SEI 15.0kV X200 100µm WD 6.7mm

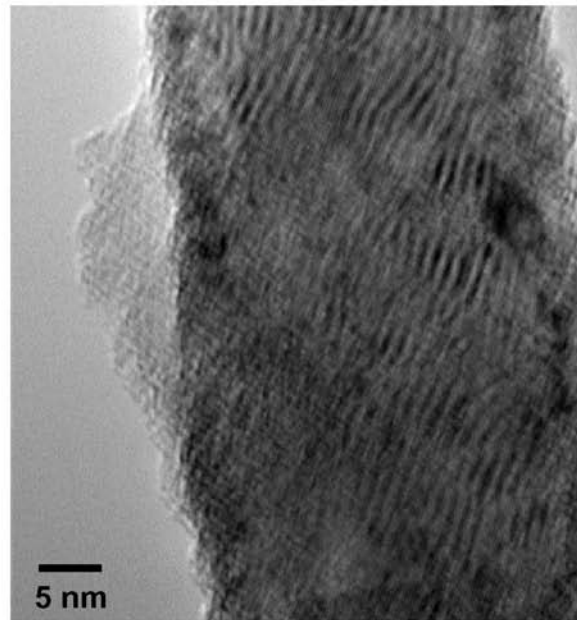
**比較例B**

NANOSYS SEI 15.0kV X1000 10µm WD 9.2mm

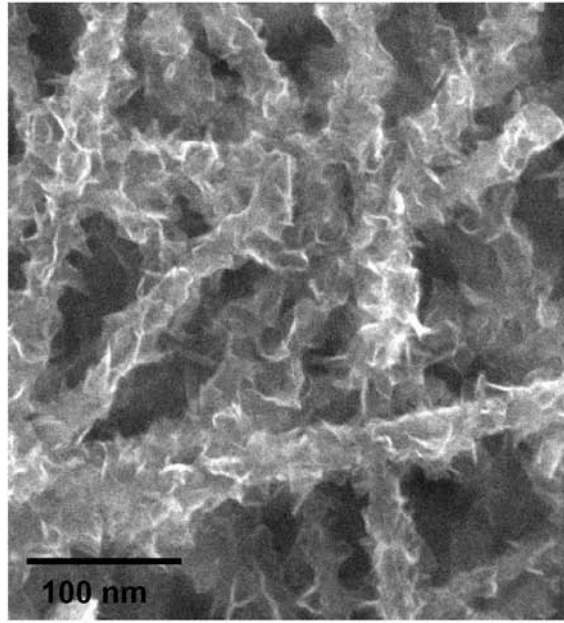
【 図 3 6 A 】



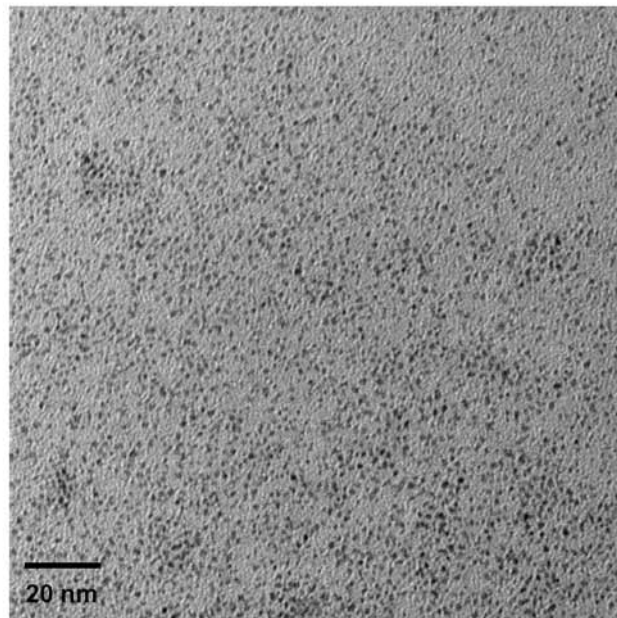
【 図 3 6 B 】



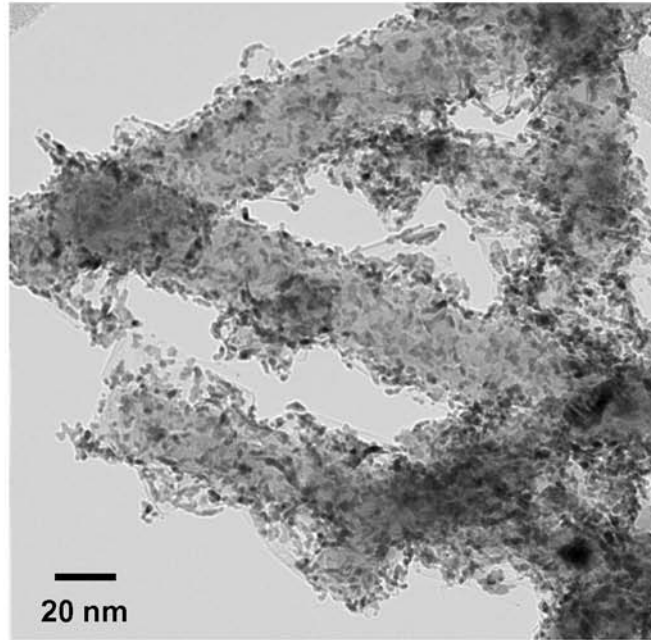
【 図 3 6 C 】



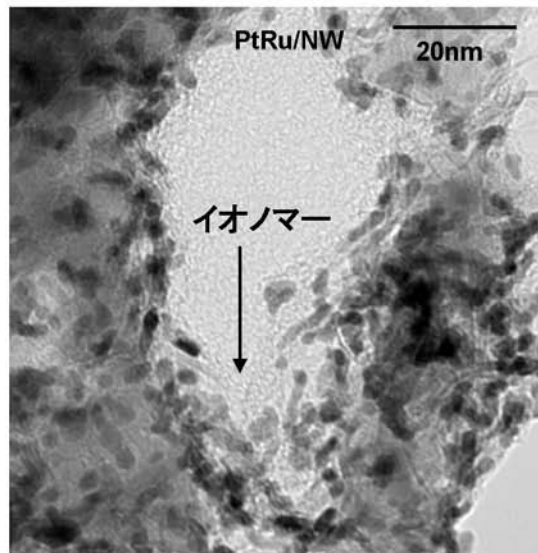
【 図 3 7 A 】



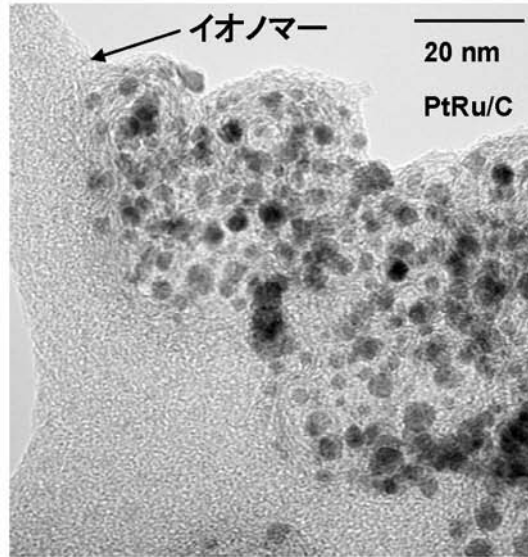
【図39A】



【図40B】



【 図 4 0 C 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 齋藤 功太郎  
大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 水畑 宏隆  
大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 大西 武範  
大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 イーミン ジュー  
アメリカ合衆国、94304 カリフォルニア州、パロ・アルト、ハノーバー・ストリート、26  
25 ナノシス・インコーポレイテッド内
- (72)発明者 アイオネル シー・シュテファン  
アメリカ合衆国、94304 カリフォルニア州、パロ・アルト、ハノーバー・ストリート、26  
25 ナノシス・インコーポレイテッド内
- (72)発明者 バイシン チェン  
アメリカ合衆国、94304 カリフォルニア州、パロ・アルト、ハノーバー・ストリート、26  
25 ナノシス・インコーポレイテッド内
- (72)発明者 ジャイ ゴールドマン  
アメリカ合衆国、94304 カリフォルニア州、パロ・アルト、ハノーバー・ストリート、26  
25 ナノシス・インコーポレイテッド内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AA07 BB08 BB12 DD05 DD10 EE03 HH01 HH04  
5H026 AA06 AA08

【外国語明細書】

2010262928000001.pdf