

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4980197号

(P4980197)

(45) 発行日 平成24年7月18日 (2012. 7. 18)

(24) 登録日 平成24年4月27日 (2012. 4. 27)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/90 (2006. 01)	HO 1 M 4/90 B
HO 1 M 4/86 (2006. 01)	HO 1 M 4/86 M
HO 1 M 8/10 (2006. 01)	HO 1 M 8/10

請求項の数 15 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2007-278738 (P2007-278738)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成19年10月26日 (2007. 10. 26)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2008-108735 (P2008-108735A)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5
(43) 公開日	平成20年5月8日 (2008. 5. 8)	(74) 代理人	110000981
審査請求日	平成19年10月26日 (2007. 10. 26)		アイ・ピー・ディー国際特許業務法人
(31) 優先権主張番号	10-2006-0104465	(74) 代理人	100095957
(32) 優先日	平成18年10月26日 (2006. 10. 26)		弁理士 亀谷 美明
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100096389
(31) 優先権主張番号	10-2007-0106771		弁理士 金本 哲男
(32) 優先日	平成19年10月23日 (2007. 10. 23)	(72) 発明者	孫 寅赫
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		大韓民国京畿道水原市靈通区▲シン▼洞575番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極、これを含む燃料電池用膜－電極接合体及びこれを含む燃料電池システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極基材と、

前記電極基材に形成され、活性触媒及び無機担体に担持されたヘテロポリ酸添加剤を含む触媒層と、

を有し、

前記ヘテロポリ酸の担持量は、担体質量に対して0.01～10質量%であり、

前記無機担体に担持されたヘテロポリ酸添加剤の含量は全触媒層質量に対して0.1～5質量%であることを特徴とする、燃料電池用電極。

【請求項 2】

前記無機担体に担持されたヘテロポリ酸添加剤は、1nm～100μmの平均粒径を有することを特徴とする、請求項1に記載の燃料電池用電極。

【請求項 3】

前記無機担体は、SiO₂、ゼオライト及びアルミナからなる群より選択されることを特徴とする、請求項1に記載の燃料電池用電極。

【請求項 4】

前記ヘテロポリ酸は、[PMo₁₂O₄₀]³⁻、[PW₁₂O₄₀]³⁻、[GeMo₁₂O₄₀]⁴⁻、[GeW₁₂O₄₀]⁴⁻、[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻、[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻、[PMo₁₁O₃₉]⁷⁻、[P₂Mo₅O₂₃]⁶⁻、[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻及び[PW₁₁O₃₉]⁷⁻からなる群より選択される陰イオンを含む化

10

20

合物を少なくとも1つ含有することを特徴とする、請求項1に記載の燃料電池用電極。

【請求項5】

前記ヘテロポリ酸は、 H^+ イオンを含む化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とする、請求項1に記載の燃料電池用電極。

【請求項6】

互いに対向して配置されるアノード電極及びカソード電極と、
前記アノード電極及びカソード電極の間に位置する高分子電解質膜と、
を含み、
前記アノード電極及びカソード電極のうちの少なくとも1つは、
電極基材と、
前記電極基材に形成され、活性触媒及び無機担体に担持されたヘテロポリ酸添加剤を含む触媒層と、
を有し、
前記ヘテロポリ酸の担持量は、担体質量に対して0.01～10質量%であり、
前記無機担体に担持されたヘテロポリ酸添加剤の含量は全触媒層質量に対して0.1～5質量%であることを特徴とする、燃料電池用膜－電極接合体。

10

【請求項7】

前記添加剤は、1nm～100μmの平均粒径を有することを特徴とする、請求項6に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

【請求項8】

前記無機担体は、 SiO_2 、ゼオライト及びアルミナからなる群より選択されることを特徴とする、請求項6に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

20

【請求項9】

前記ヘテロポリ酸は、 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[GeMo_{12}O_{40}]^{4-}$ 、 $[GeW_{12}O_{40}]^{4-}$ 、 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 、 $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 、 $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$ 、 $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$ 、 $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ 及び $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ からなる群より選択される陰イオンを含む化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とする、請求項6に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

【請求項10】

前記ヘテロポリ酸は、 H^+ イオンを含む化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とする、請求項6に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

30

【請求項11】

互いに対向して位置するアノード電極及びカソード電極、並びに、前記アノード電極及びカソード電極の間に位置する高分子電解質膜を含む少なくとも1つの膜－電極接合体及びセパレータを含む電気発生部と、

燃料を前記電気発生部に供給する燃料供給部と、
酸化剤を前記電気発生部に供給する酸化剤供給部と、
を含む燃料電池システムであって、

前記アノード電極及びカソード電極のうちの少なくとも1つは、
電極基材と、
前記電極基材に形成され、活性触媒及び無機担体に担持されたヘテロポリ酸添加剤を含む触媒層と、
を有し、

40

前記ヘテロポリ酸の担持量は、担体質量に対して0.01～10質量%であり、
前記無機担体に担持されたヘテロポリ酸添加剤の含量は全触媒層質量に対して0.1～5質量%であることを特徴とする、燃料電池システム。

【請求項12】

前記添加剤は、1nm～100μmの平均粒径を有することを特徴とする、請求項11に記載の燃料電池システム。

50

【請求項 13】

前記無機担体は、 SiO_2 、ゼオライト及びアルミナからなる群より選択されることを特徴とする、請求項 11 に記載の燃料電池システム。

【請求項 14】

前記ヘテロポリ酸は、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 、 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ 、 $[\text{P}_2\text{Mo}_{5}\text{O}_{23}]^{6-}$ 、 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 及び $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ からなる群より選択される陰イオンを含む化合物を少なくとも 1 つ含有することを特徴とする、請求項 11 に記載の燃料電池システム。

10

【請求項 15】

前記ヘテロポリ酸は、 H^+ イオンを含む化合物を少なくとも 1 つ含有することを特徴とする、請求項 11 に記載の燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池用電極、これを含む燃料電池用膜－電極接合体及びこれを含む燃料電池システムに関し、より詳しくは高出力を示し、さらに経済的な燃料電池用電極、これを含む燃料電池用膜－電極接合体及びこれを含む燃料電池システムに関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

燃料電池はメタノール、エタノール、天然気体のような炭化水素系物質内に含まれている水素と酸素の化学反応エネルギーを直接電気エネルギーに変換させる発電システムである。

【0003】

このような燃料電池は化石エネルギーに代替できる清浄エネルギー源であって、単位電池の積層によるスタック構成で多様な範囲の出力を出す長所を有し、小型リチウム電池に比べて 4～10 倍のエネルギー密度を示すので、小型及び移動用携帯電源として注目されている。

30

【0004】

燃料電池の代表的な例としては高分子電解質型燃料電池（PEMFC）、直接酸化型燃料電池などがある。前記直接酸化型燃料電池の燃料としてメタノールを使用する場合には直接メタノール燃料電池（DMFC）と言う。

【0005】

前記高分子電解質型燃料電池はエネルギー密度が大きく、出力が高いという長所を有するが、水素ガスの取り扱いに注意を要し、燃料ガスである水素を生産するためにメタンやメタノール及び天然ガスなどを改質するための燃料改質装置などの付帯設備を必要とする問題がある。

【0006】

これに反し、直接酸化型燃料電池は高分子電解質型燃料電池に比べてエネルギー密度は低い、燃料の取り扱いが容易で、運転温度が低くて常温で運転が可能であり、特に燃料改質装置を必要としないという長所がある。

40

【0007】

このような燃料電池システムにおいて、電気を実質的に発生させるスタックは膜－電極接合体（Membrane-Electrode Assembly：MEA）とセパレータ（またはバイポーラプレートとも言う）からなる単位セルが数個～数十個積層された構造を有する。前記膜－電極接合体は水素イオン伝導性高分子を含む高分子電解質膜を介してアノード電極（“燃料極”または“酸化電極”とも言う）とカソード電極（“カソード”または“還元電極”とも言う）が位置する構造を有する。

50

【0008】

燃料電池で電気を発生させる原理は燃料が燃料極であるアノード電極に供給されてアノード電極の触媒に吸着され、燃料が酸化されて水素イオンと電子を生成させ、この時に発生した電子は外部回路に沿って酸化極のカソード電極に到達し、水素イオンは高分子電解質膜を通過してカソード電極に伝達される。カソード電極に酸化剤が供給され、この酸化剤、水素イオン及び電子がカソード電極の触媒上で反応して水を生成しながら電気を発生させる。

【0009】

このような燃料電池用の電極について、最近、高活性電極触媒の研究が活発に行われている。

10

【0010】

その中の1つとして $H_3PW_{12}O_{40}$ のようなヘテロポリ酸は固体触媒として高い電子及び水素イオン伝導性を示して、白金系代替高活性触媒として認識されて多くの研究が行われている。

【0011】

しかし、水、メタノール及びエタノールのような極性水溶液に溶解しやすいため多量の触媒が反応しない短所と、担体から容易に脱離される短所があるため実際の使用には制限があった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0012】

本発明の目的は、ヘテロポリ酸を含む固体触媒を用いても、水、メタノール及びエタノールのような極性水溶液に溶解しやすいため多量の触媒が反応しない短所と、担体から容易に脱離される短所を克服しつつ、出力を向上させることができ、経済的な燃料電池用電極を提供することにある。

【0013】

本発明の第2の目的は、前記電極を含む燃料電池用膜－電極接合体を提供することにある。

【0014】

本発明の第3の目的は、前記膜－電極接合体を含む燃料電池システムを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記目的を達成するために、本発明のある観点によれば、電極基材及び前記電極基材に形成され、活性触媒及び無機担体に担持されたヘテロポリ酸添加剤を含む触媒層を含む燃料電池用電極が提供される。

【0016】

前記添加剤は、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径を有することが好ましい。

【0017】

前記無機担体は、 SiO_2 、ゼオライト及びアルミナからなる群より選択されることが好ましい。

40

【0018】

前記ヘテロポリ酸は、 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[GeMo_{12}O_{40}]^{4-}$ 、 $[GeW_{12}O_{40}]^{4-}$ 、 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 、 $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 、 $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$ 、 $[P_2Mo_{5}O_{23}]^{6-}$ 、 $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ 及び $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ からなる群より選択される陰イオンを含む化合物を少なくとも1つ含有することができる。

【0019】

前記ヘテロポリ酸は、 H^+ イオンを含む化合物を少なくとも1つ含有することができる。

50

【0020】

前記ヘテロポリ酸の担持量は、担体質量に対して0.01～10質量%である。また、前記無機担体に担持されたヘテロポリ酸添加剤の含量は全触媒層質量に対して0.1～5質量%である。

【0021】

上記目的を達成するために、本発明の他の観点によれば、互いに対向して位置するアノード電極及びカソード電極；及び、前記アノード電極及びカソード電極の間に位置する高分子電解質膜を含み、前記アノード電極及びカソード電極のうちの少なくとも1つは前記構成を有する電極である燃料電池用膜－電極接合体が提供される。

【0022】

上記目的を達成するために、本発明のさらに他の観点によれば、少なくとも1つの電気発生部、燃料供給部及び酸化剤供給部を含む燃料電池システムが提供される。前記電気発生部は本発明の電極を含む膜－電極接合体を含み、セパレータを含む。また、前記電気発生部は燃料の酸化反応と酸化剤の還元反応によって電気を生成させる役割を果たす。前記燃料供給部は燃料を前記電気発生部に供給する役割を果たし、前記酸化剤供給部は酸化剤を前記電気発生部に供給する役割を果たす。

【発明の効果】

【0023】

本発明の燃料電池用電極は、高い電子伝導性及び水素イオン伝導性を有する添加剤を含むので、高出力を示すことができ、さらにこの添加剤が高価の触媒を代替する役割も果たすので経済的である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0025】

本発明は燃料電池用電極に関し、最近、高活性電極触媒の研究が活発に行われている。

【0026】

その中の1つとして $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ のようなヘテロポリ酸は固体触媒として高い電子及び水素イオン伝導性を示して、白金系代替高活性触媒として認識されて多くの研究が行われている。しかし、水、メタノール及びエタノールのような極性水溶液でよく溶解して多量の触媒が反応しない短所と、担体から容易に脱離される短所があるため実際の使用には制限があった。

【0027】

本発明ではこのようなヘテロポリ酸を無機担体に担持させた後、電極に添加剤として使用して出力を向上させることができた。

【0028】

本発明の電極は電極基材及び、この電極基材に形成され、活性触媒及び添加剤を含む触媒層を有する。前記添加剤は無機担体に担持されたヘテロポリ酸を含む。ヘテロポリ酸が無機担体に担持されない場合、ヘテロポリ酸が反応物である燃料、つまり、炭化水素燃料または選択的に水との混合物に溶けて溶出されて出力が維持されない問題がある。

【0029】

前記添加剤は1nm～100μmの平均粒径を有するのが好ましく、50～100nmの平均粒径を有するのがより好ましい。添加剤の平均粒径が前記範囲に含まれる場合には触媒と大きさがほとんど類似して均一に混合できるので、添加剤の使用による効果を均一に得ることができる。

【0030】

前記無機担体は SiO_2 、ゼオライト及びアルミナからなる群より選択されるのが好ましい。このような担体を使用する場合、ヘテロポリ酸をより安定的に担持させることがで

10

20

30

40

50

きるので、結果的にヘテロポリ酸を使用することによる効果を最大にすることができる。

【0031】

前記ヘテロポリ酸は $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 、 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ 、 $[\text{P}_2\text{Mo}_{5}\text{O}_{23}]^{6-}$ 、 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 及び $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ からなる群より選択される陰イオンを含む化合物を少なくとも1つ有するのが好ましい。また、前記ヘテロポリ酸の陽イオンとしては H^+ が好ましい。このようなヘテロポリ酸は電子及び水素イオン伝導性が非常に高い物質である。

【0032】

前記ヘテロポリ酸の担持量は担体質量に対して0.01～10質量%が好ましく、担持量が0.01質量%未満であると効果があまり少なくて問題があり、10質量%以上である場合には触媒層形成過程で使用される溶媒に溶解するおそれがあるため好ましくない。

【0033】

前記添加剤はヘテロポリ酸を溶媒に溶解させた後、ナノスケールの無機担体と混合して得ることができる。この時、前記溶媒としては H_2O 、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなど、極性を有する溶媒であればいずれも使用することができる。

【0034】

本発明において、前記添加剤の含量は全触媒層質量に対して0.1～5質量%が好ましい。前記添加剤の含量が0.1質量%未満であると添加剤使用による効果が微々であり、5質量%以上である場合には、添加剤含量増加によって結果的に触媒層の厚さが厚くなって出力が低下する問題があるため好ましくない。

【0035】

前記活性触媒としては燃料電池の反応に参加して触媒として使用可能なものであればいずれも使用することができ、その代表的な例として白金系触媒を使用することができる。前記白金系触媒としては白金、ルテニウム、オスミウム、白金-ルテニウム合金、白金-オスミウム合金、白金-パラジウム合金または白金-M合金（MはGa、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Mo、W、Rh及びRuからなる群より選択される1種以上の遷移金属）の中で選択される1種以上の触媒を使用することができる。具体的な例としてはPt、Pt/Ru、Pt/W、Pt/Ni、Pt/Sn、Pt/Mo、Pt/Pd、Pt/Fe、Pt/Cr、Pt/Co、Pt/Ru/W、Pt/Ru/Mo、Pt/Ru/V、Pt/Fe/Co、Pt/Ru/Rh/Ni及びPt/Ru/Sn/Wからなる群より選択される1種以上のものを使用することができる。

【0036】

また、このような金属触媒は金属触媒自体（black）で使用してもよく、担体に担持させて使用してもよく。この担体としては黒鉛、デンプンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノワイヤー、カーボンナノボールまたは活性炭素などの炭素系物質を使用することもでき、またはアルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニアなどの無機物微粒子を使用することもできるが、一般に炭素系物質が使用されている。

【0037】

前記触媒層はまた、触媒層の接着力向上及び水素イオンの伝達のためにバインダー樹脂をさらに含むこともできる。

【0038】

前記バインダー樹脂としては水素イオン伝導性を有する高分子樹脂を使用するのが好ましく、より好ましくは側鎖にスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基及びこれらの誘導体からなる群より選択される陽イオン交換基を有する高分子樹脂は全て使用することができる。好ましくは、フッ素系高分子、ベンズイミダゾール系高分子、ポリイミド系高分子、ポリエーテルイミド系高分子、ポリフェニレンスルファイド系高分子、ポリスルホン系高分子、ポリエーテルスルホン系高分子、ポリエーテルケトン系高分子、ポ

10

20

30

40

50

リエーテルーエーテルケトン系高分子またはポリフェニルキノキサリン系高分子の中で選択される1種以上の水素イオン伝導性高分子を含むことができ、より好ましくはポリ（ペルフルオロスルホン酸）、ポリ（ペルフルオロカルボン酸）、スルホン酸基を含むテトラフルオロエチレンとフルオロビニルエーテルの共重合体、脱フッ素化した硫化ポリエーテルケトン、アリアルケトン、ポリ（2，2'-m-フェニレン）-5，5'-ビベンズイミダゾールまたはポリ（2，5-ベンズイミダゾール）の中で選択される1種以上の水素イオン伝導性高分子を含むものを使用することができる。

【0039】

前記水素イオン伝導性高分子は側鎖末端のイオン交換基でHをNa、K、Li、Csまたはテトラブチルアンモニウムで置換することもできる。側鎖末端のイオン交換基でHをNaで置換する場合には、触媒組成物を製造する時にNaOHを、テトラブチルアンモニウムを使用する場合にはテトラブチルアンモニウムヒドロキシドを使用して置換し、K、LiまたはCsも適切な化合物を使用して置換することができる。この置換方法は当該分野で広く知られた内容であるので、本明細書では詳しい説明は省略する。

10

【0040】

前記バインダー樹脂は単一物または混合物形態で使用することができ、また選択的に高分子電解質膜との接着力をより向上させる目的として非伝導性高分子と共に使用してもよい。その使用量は使用目的に合わせて調節して使用するのが好ましい。

【0041】

前記非伝導性高分子としてはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、エチレン／テトラフルオロエチレン（ETFE）、エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ポリビニリデン、フッ化ポリビニリデンーヘキサフルオロプロピレンのコポリマー（PVdF-HFP）、ドデシルベンゼンスルホン酸及びソルビトールからなる群より選択された1種以上のものであるのが好ましい。

20

【0042】

前記電極基材は電極を支持する役割を果たしながら、触媒層に燃料及び酸化剤を拡散させて触媒層に燃料及び酸化剤を容易に接近させる役割を果たす。前記電極基材としては導電性基材を使用し、その代表的な例として炭素紙、炭素布、炭素フェルトまたは金属布（繊維状態の金属で構成された多孔性のフィルムまたは高分子繊維で形成された布の表面に金属フィルムが形成されたもの）を使用することができるが、これに限定されることではない。

30

【0043】

なお、前記電極基材はフッ素系樹脂で放水処理したものを使用することが燃料電池の駆動時に発生する水によって反応物拡散効率が低下することを防止するために好ましい。前記フッ素系樹脂としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリペルフルオロアルキルビニルエーテル、ポリペルフルオロスルポニルフルオライドアルコキシビニルエーテル、フッ素化エチレンプロピレン、ポリクロロトリフルオロエチレンまたはこれらのコポリマーを使用することができる。

40

【0044】

また、前記電極基材での反応物拡散効果を増進させるための微細気孔層をさらに含むこともできる。この微細気孔層は一般に粒径の小さい導電性粉末、例えば炭素粉末、カーボンブラック、アセチレンブラック、活性炭素、カーボンファイバー、フラレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノワイヤー、カーボンナノホーンまたはカーボンナノリングを含むことができる。

【0045】

前記微細気孔層は導電性粉末、バインダー樹脂及び溶媒を含む組成物を前記電極基材にコーティングして製造される。前記バインダー樹脂としてはポリテトラフルオロエチレン、フッ化ポリビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリペルフルオロアルキルビ

50

ニルエーテル、ポルペフルオロスルホニルフルオリド、アルコキシビニルエーテル、ポリビニルアルコール、セルロースアセテートまたはこれらのコポリマーなどを好ましく使用することができる。前記溶媒としてはエタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、ブチルアルコールなどのようなアルコール、水、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-メチルピロリドン、テトラヒドロフランなどが好ましい。コーティング工程は組成物の粘性に応じてスクリーンプリンティング法、スプレーコーティング法またはドクターブレードを利用したコーティング法などを使用することができ、これに限定されるわけではない。

【0046】

本発明の電極は前記添加剤を活性触媒と混合した後、得られた混合物とバインダーを混合して触媒組成物を製造して形成することもでき、前記添加剤をバインダーと先に混合した後、得られた混合物と活性触媒を混合して触媒組成物を製造して形成することもできる。触媒組成物を利用して電極を形成する工程は当該分野に広く知られた内容であるので、本明細書では詳しい説明を省略する。前記混合工程を別途の溶媒中で実施してもよく、バインダーが一般に溶媒中に存在する形態で販売されるので、別途の溶媒を使用しなくてもよい。溶媒を使用する場合、溶媒としてはエタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、ブチルアルコールなどのようなアルコール、水、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-メチルピロリドン、テトラヒドロフランなどが好ましい。コーティング工程は組成物の粘性に応じてスクリーンプリンティング法、スプレーコーティング法またはドクターブレードを利用したコーティング法などを使用することができ、これに限定されるわけではない。

【0047】

前記構成を有する本発明の電極はアノード電極及びカソード電極のうちのいずれか1つまたは両方とも使用することができる。本発明の電極をアノード電極に使用する場合、燃料酸化能力を向上させることができ、またカソード電極に使用する場合には水素イオンの伝導度を向上させることができるので、結果的に酸化剤還元反応が向上して高出力膜-電極接合体を得ることができる。また、従来白金系触媒に比べて安価のヘテロポリ酸が触媒としての役割をすることもできるので、ヘテロポリ酸を使用する量だけ触媒の使用量も減少させることができ経済的である。

【0048】

前記電極をアノード電極及びカソード電極のうちの少なくとも1つを含む本発明の燃料電池用膜-電極接合体は互いに対向して位置するアノード電極及びカソード電極の間に位置する高分子電解質膜を含む。

【0049】

前記高分子電解質膜は一般に燃料電池で使用され、水素イオン伝導性を有する高分子樹脂で製造されるものであればいずれも使用することができる。その代表的な例としては側鎖にスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基及びこれらの誘導体からなる群より選択される陽イオン交換基を有する高分子樹脂がある。

【0050】

前記高分子樹脂の代表的な例としてはフッ素系高分子、ベンズイミダゾール系高分子、ポリイミド系高分子、ポリエーテルイミド系高分子、ポリフェニレンスルファイド系高分子、ポリスルホン系高分子、ポリエーテルスルホン系高分子、ポリエーテルケトン系高分子、ポリエーテル-エーテルケトン系高分子またはポリフェニルキノキサリン系高分子の中で選択される1種以上を含むことができ、さらに好ましくはポリ(ペルフルオロスルホン酸)(一般にナフィオンで市販される)、ポリ(ペルフルオロカルボン酸)、スルホン酸基を含むテトラフルオロエチレンとフルオロビニルエーテルの共重合体、脱フッ素化された硫化ポリエーテルケトン、アリールケトン、ポリ(2, 2'-*m*-フェニレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾールまたはポリ(2, 5-ベンズイミダゾール)の中で選択される1種以上がある。

【0051】

また、このような水素イオン伝導性高分子の水素イオン伝導性基でHをNa、K、Li、Csまたはテトラブチルアンモニウムで置換することもできる。水素イオン伝導性高分子の水素イオン伝導性基でHをNaで置換する場合にはNaOHを、テトラブチルアンモニウムで置換する場合にはテトラブチルアンモニウムヒドロキシドを使用して置換し、K、LiまたはCsも適切な化合物を使用して置換することができる。この置換方法は当該分野で広く知られた内容であるので、本明細書で詳しい説明は省略する。

【0052】

また、前記膜－電極接合体を含む本発明の燃料電池システムは少なくとも1つの電気発生部、燃料供給部及び酸化剤供給部を含む。

【0053】

前記電気発生部は膜－電極接合体とセパレータ（バイポーラプレートとも言う）を含む。前記膜－電極接合体は高分子電解質膜と、この高分子電解質膜両面に存在するカソード及びアノード電極を含む。前記電気発生部は燃料の酸化反応と酸化剤の還元反応反応によって電気を発生させる役割を果たす。

【0054】

前記燃料供給部は燃料を前記電気発生部に供給する役割を果たし、前記酸化剤供給部は酸素または空気のような酸化剤を前記電気発生部に供給する役割を果たす。

【0055】

本発明では燃料として気体または液体状態の水素または炭化水素燃料を含むことができる。前記炭化水素燃料の代表的な例としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールまたは天然ガスがある。

【0056】

本発明の燃料電池システムの概略的な構造を図1に示し、これを参照してより詳細に説明する。図1に示した構造は燃料及び酸化剤をポンプを使用して電気発生部に供給するシステムであるが、本発明の燃料電池システムがこのような構造に限定されるわけではなく、ポンプを使用しない拡散方式を利用する燃料電池システム構造に使用することもできるのは当然である。

【0057】

本発明の燃料電池システム1は燃料の酸化反応と酸化剤の還元反応を通じて電気エネルギーを発生させる少なくとも1つの電気発生部3と、前記燃料を供給する燃料供給部5と、酸化剤を前記電気発生部3に供給する酸化剤供給部7を含んで構成される。

【0058】

また、前記燃料を供給する燃料供給部5は燃料を貯蔵する燃料タンク9、燃料タンク9に連結されて設けられる燃料ポンプ11を備えることができる。前記燃料ポンプ11は所定のポンピング力によって燃料タンク9に貯蔵された燃料を排出させる機能をする。

【0059】

前記電気発生部3に酸化剤を供給する酸化剤供給部7は所定のポンピング力で酸化剤を吸入する少なくとも1つの酸化剤ポンプ13を備える。

【0060】

前記電気発生部3は燃料と酸化剤を酸化及び還元反応させる膜－電極接合体17と、この膜－電極接合体の両側に燃料と酸化剤を供給するためのセパレータ（19、19'）で構成され、このような電気発生部3が少なくとも1つ集まってスタック15を構成する。

【実施例】

【0061】

以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例によって限定されるわけではない。

【0062】

（実施例1）

H₃PW₁₂O₄₀を水溶媒に溶解した後、100nmの平均粒径を有するSiO₂（比表面積：150m²/g）担体に担持させてSiO₂担体に担持されたH₃PW₁₂O

10

20

30

40

50

40 添加剤を製造した。この時、前記 $H_3PW_{12}O_{40}$ の担持量は SiO_2 質量に対して 0.01 質量%であった。

【0063】

製造された添加剤 5%と Pt-Ru ブラック (Johnson Matthey、HiSpec 6000) アノード触媒 95 質量%を混合した。得られた混合物 88 質量%と 5 質量%濃度のナフィオン/ H_2O /2-プロパノール (Solution Technology Inc.) バインダー 12 質量%を混合してアノード電極用触媒組成物を製造した。

【0064】

Pt ブラック (Johnson Matthey、HiSpec 100) カソード触媒 88 質量%及びナフィオン/ H_2O /2-プロパノール (濃度: 5 質量%、Solution Technology Inc.) バインダー 12 質量%を混合してカソード電極用触媒組成物を製造した。

【0065】

前記アノード電極用触媒組成物及びカソード電極用触媒組成物を炭素紙に塗布してアノード電極及びカソード電極をそれぞれ製造した。

【0066】

製造されたアノード電極及びカソード電極と商業用ナフィオン 115 (ペルフルオロスルホン酸) 高分子電解質膜を利用して膜-電極接合体を製造した。

【0067】

前記燃料電池用膜-電極接合体を 2 枚のガスケットの間に挿入した後、一定形状の気体流路チャンネルと冷却チャンネルが形成された 2 個のセパレータに挿入し、銅エンドプレートの間でプレスして単位電池を製造した。

【0068】

(実施例 2)

$H_3PW_{12}O_{40}$ の担持量を SiO_2 質量に対して 1 質量%に変更したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施した。

【0069】

(実施例 3)

$H_3PW_{12}O_{40}$ の担持量を SiO_2 質量に対して 2 質量%に変更したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施した。

【0070】

(実施例 4)

$H_3PW_{12}O_{40}$ の担持量を SiO_2 質量に対して 6 質量%に変更したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施した。

【0071】

(実施例 5)

$H_3PW_{12}O_{40}$ の担持量を SiO_2 質量に対して 10 質量%に変更したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施した。

【0072】

(参考例 1)

$H_3PW_{12}O_{40}$ の担持量を SiO_2 質量に対して 0.001 質量%に変更したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施した。

【0073】

(参考例 2)

$H_3PW_{12}O_{40}$ の担持量を SiO_2 質量に対して 11 質量%に変更したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施した。

【0074】

(比較例 1)

Pt-Ru ブラック (Johnson Matthey、HiSpec 6000) ア

10

20

30

40

50

ノード触媒 88 質量% 及び 5 質量% のナフィオン／ H_2O ／2-プロパノール (Solution Technology Inc.) バインダー 12 質量% を混合してアノード電極用触媒組成物を製造した。

【0075】

Pt ブラック (Johnson Matthey, HiSpec 100) カソード触媒 88 質量% 及び 5 質量% のナフィオン／ H_2O ／2-プロパノール (Solution Technology Inc.) バインダー 12 質量% を混合してカソード電極用触媒組成物を製造した。

【0076】

前記アノード電極用触媒組成物及びカソード電極用触媒組成物を炭素紙に塗布してアノード電極及びカソード電極をそれぞれ製造した。

【0077】

製造されたアノード電極及びカソード電極と商業用ナフィオン 115 (ペルフルオロスルホン酸) 高分子電解質膜を利用して膜-電極接合体を製造した。

【0078】

前記燃料電池用膜-電極接合体を 2 枚のガスケットの間に挿入した後、一定形状の気体流路チャンネルと冷却チャンネルが形成された 2 個のセパレータに挿入し、銅エンドプレートの間でプレスして単位電池を製造した。

【0079】

前記実施例 1～5、参考例 1～2 及び比較例 1 によって製造された燃料電池の 0.35 V、0.4 V 及び 0.45 V 出力密度を 70℃ で測定して、その結果を下記表 1 に示した。

【0080】

【表 1】

	添加剤使用量 ($H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$)、質量%	70℃、 mW/cm^2		
		0.45 V	0.4 V	0.35 V
参考例 1	0.001	85	112	128
実施例 1	0.01	85	113	132
実施例 2	1	90	125	145
実施例 3	2	95	128	154
実施例 4	6	98	135	165
実施例 5	10	86	115	145
参考例 2	11	82	110	131
比較例 1	0	85	112	131

【0081】

前記表 1 に示したように、 $H_3PW_{12}O_{40}$ 添加剤を SiO_2 担体に対して 0.01～10 質量% 含浸させて電極に使用した実施例 1～5 の場合、添加剤を使用しない比較例 1 に比べて出力密度が優れていることが分かった。また、添加剤を非常に少量 (0.001 質量%、参考例 1) 及び非常に過量 (11 質量%、参考例 2) 使用した場合には、添加剤を使用しない比較例 1 と類似するか、低い出力密度が得られたことが分かった。

【0082】

(実施例 6)

実施例 3 で製造された SiO_2 担体質量に対して 2 質量% の量で前記担体に担持された $H_3PW_{12}O_{40}$ 添加剤 0.1 質量% を Pt-Ru ブラック (Johnson Matthey, HiSpec 6000) アノード触媒 99.9 質量% と混合して混合物を製

造したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施した。

【0083】

(実施例 7)

$H_3PW_{12}O_{40}$ 添加剤 1 質量%を Pt-Ru ブラック (Johnson Matthey、HiSpec 6000) アノード触媒 99 質量%と混合して混合物を製造したことを除いては、前記実施例 6 と同様に実施した。

【0084】

(実施例 8)

$H_3PW_{12}O_{40}$ 添加剤 2 質量%を Pt-Ru ブラック (Johnson Matthey、HiSpec 6000) アノード触媒 98 質量%と混合して混合物を製造したことを除いては、前記実施例 6 と同様に実施した。

【0085】

(実施例 9)

$H_3PW_{12}O_{40}$ 添加剤 3 質量%を Pt-Ru ブラック (Johnson Matthey、HiSpec 6000) アノード触媒 97 質量%と混合して混合物を製造したことを除いては、前記実施例 6 と同様に実施した。

【0086】

(参考例 3)

$H_3PW_{12}O_{40}$ 添加剤 0.01 質量%を Pt-Ru ブラック (Johnson Matthey、HiSpec 6000) アノード触媒 99.99 質量%と混合して混合物を製造したことを除いては、前記実施例 6 と同様に実施した。

【0087】

(参考例 4)

$H_3PW_{12}O_{40}$ 添加剤 6 質量%を Pt-Ru ブラック (Johnson Matthey、HiSpec 6000) アノード触媒 94 質量%と混合して混合物を製造したことを除いては、前記実施例 6 と同様に実施した。

【0088】

前記実施例 6～9 及び参考例 3～4 によって製造された燃料電池の 0.35 V、0.4 V 及び 0.45 V の出力密度を 70℃で測定して、その結果を下記表 2 に示した。また、実施例 3 及び比較例 1 の結果も下記表 2 に共に示した。

【0089】

【表 2】

	触媒量対比添加剤 使用量、質量%	70℃, mW/cm ²		
		0.45 V	0.4 V	0.35 V
参考例 3	0.01	85	112	131
実施例 6	0.1	86	114	132
実施例 7	1	88	121	148
実施例 8	2	90	123	150
実施例 9	3	93	123	152
実施例 3	5	95	126	154
参考例 4	6	81	128	120
比較例 1	0	85	112	131

【0090】

前記表 2 に示したように、 $H_3PW_{12}O_{40}$ 添加剤をアノード触媒に対して 0.1～5 質量%含浸させて電極に使用した実施例 3、6～9 の場合、添加剤を使用しない比較例 1 に比べて出力密度が優れていることが分かった。また、添加剤をアノード触媒に対し

て非常に少量（0.01質量%、参考例3）及び非常に過剰（6質量%、参考例4）使用した場合には、添加剤を使用しない比較例1と類似するか、低い出力密度が得られたことが分かった。

【0091】

（実施例10）

実施例3で製造された SiO_2 担体質量に対して2質量%の量で前記担体に担持された $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 添加剤0.1質量%とPtブラック（Johnson Matthey、HiSpec 6000）カソード触媒99.9質量%を混合した。得られた混合物88質量%と5質量%のナフィオン/ H_2O /2-プロパノール（Solution Technology Inc.）バインダー12質量%を混合した後、カソード電極用触媒組成物を製造して使用してカソード電極を製造した。

10

【0092】

Pt-Ruブラック（Johnson Matthey、HiSpec 6000）アノード触媒88質量%及び5質量%のナフィオン/ H_2O /2-プロパノール（Solution Technology Inc.）バインダー12質量%を混合してアノード電極用触媒組成物を製造した。

【0093】

前記アノード電極用触媒組成物を炭素紙に塗布してアノード電極を製造した。

【0094】

製造されたアノード電極及びカソード電極と商業用ナフィオン115（ペルフルオロスルホン酸）高分子電解質膜を利用して膜-電極接合体を製造した。

20

【0095】

前記燃料電池用膜-電極接合体を2枚のガスケットの間に挿入した後、一定形状の気体流路チャンネルと冷却チャンネルが形成された2個のセパレータに挿入し、銅エンドプレートの間でプレスして単位電池を製造した。

【0096】

（実施例11）

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 添加剤2質量%をPtブラック（Johnson Matthey、HiSpec 6000）カソード触媒98質量%と混合して混合物を製造したことを除いては、前記実施例10と同様に実施した。

30

【0097】

（実施例12）

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 添加剤5質量%をPtブラック（Johnson Matthey、HiSpec 6000）カソード触媒95質量%と混合して混合物を製造したことを除いては、前記実施例10と同様に実施した。

【0098】

（参考例5）

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 添加剤0.01質量%をPtブラック（Johnson Matthey、HiSpec 6000）カソード触媒99.99質量%と混合して混合物を製造したことを除いては、前記実施例10と同様に実施した。

40

【0099】

（参考例6）

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 添加剤6質量%をPtブラック（Johnson Matthey、HiSpec 6000）カソード触媒94質量%と混合して混合物を製造したことを除いては、前記実施例10と同様に実施した。

【0100】

前記実施例10～12及び参考例5～6によって製造された燃料電池の0.35V、0.4V及び0.45Vの出力密度を70℃で測定して、その結果を下記表3に示した。また、比較例1の結果も下記表3に共に示した。

【0101】

50

【表 3】

	触媒量対比添加剤 使用量、質量%	70℃, mW/cm ²		
		0.45V	0.4V	0.35V
参考例 5	0.01	85	112	131
実施例 10	0.1	87	114	133
実施例 11	2	96	130	150
実施例 12	5	89	118	134
参考例 6	6	86	118	134
比較例 1	0	85	112	131

10

【0102】

前記表 3 に示したように、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 添加剤をカソード触媒に対して 0.1～5 質量% 含浸させて電極に使用した実施例 10～12 の場合、添加剤を使用しない比較例 1 に比べて出力密度が優れていることが分かった。また、添加剤をカソード触媒に対して非常に少量（0.01 質量%、参考例 5）及び非常に過剰（6 質量%、参考例 6）使用した場合には、添加剤を使用しない比較例 1 と類似するか、低い出力密度が得られたことが

20

【0103】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は係る例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

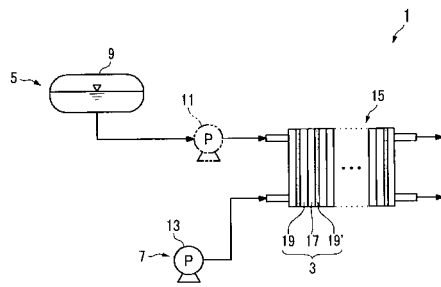
【図面の簡単な説明】

【0104】

【図 1】本発明の燃料電池システムの構造を概略的に示す図面である。

30

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 韓 相日
大韓民国京畿道水原市靈通区▲シン▼洞575番地

審査官 佐藤 知絵

(56)参考文献 特開2002-134122 (JP, A)
特開2004-241307 (JP, A)
特開2003-86188 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/86 - 4/96
H01M 8/02
H01B 1/06