

(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2007-137754

(P2007-137754A)

(43) 公開日 平成19年6月7日(2007.6.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 1 B 31/02 (2006.01)	CO 1 B 31/02	1 O 1 B 4 G 1 4 6
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96	B 4 G 1 6 9
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86	M 5 H O 1 8
BO 1 J 27/20 (2006.01)	BO 1 J 27/20	M

審査請求 有 請求項の数 18 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2006-153954 (P2006-153954)	(71) 出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社
(22) 出願日	平成18年6月1日 (2006.6.1)		大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5 75番地
(31) 優先権主張番号	10-2005-0111429	(74) 代理人	100095957 弁理士 亀谷 美明
(32) 優先日	平成17年11月21日 (2005.11.21)	(74) 代理人	100096389 弁理士 金本 哲男
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	朱 相熹 大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山14 -1番地 三星綜合技術院内
		(72) 発明者	朴 燦鎬 大韓民国ソウル特別市江南区大峙3洞99 2番地 大峙現代アパート102棟100 1号
		最終頁に続く	

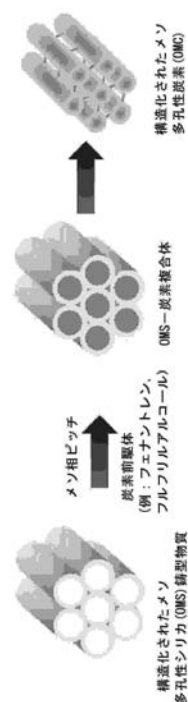
(54) 【発明の名称】 メソ細孔性炭素とその製造方法、それを利用した担持触媒及び燃料電池

(57) 【要約】

【課題】面抵抗特性が向上したメソ細孔性炭素、その製造方法及びそれを利用した燃料電池を提供する。

【解決手段】メソ相ピッチ、炭素前駆体、酸及び溶媒を混合して炭素前駆体混合物を得る工程と、メソ細孔性シリカに炭素前駆体混合物を含浸し、これを熱処理及び炭化を実施してメソ細孔性シリカ-炭素複合体を形成する工程と、メソ細孔性シリカ-炭素複合体からメソ細孔性シリカを除去する工程と、を含むことを特徴とするメソ細孔性炭素の製造方法である。これにより、得られたメソ細孔性炭素は、メソ相ピッチと炭素前駆体とを共に使用して面抵抗特性が向上して電気エネルギーを効率的に伝達でき、このようなメソ細孔性炭素は、燃料電池用電極の導電材料として利用でき、特に、電極の触媒担体として使用する場合、このような触媒担体を含有した担持触媒を利用すれば、効率などの性能が改善した燃料電池を製作できる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) メソ相ピッチ、炭素前駆体、酸及び溶媒を混合して炭素前駆体混合物を得る工程と、

(b) メソ細孔性シリカに前記炭素前駆体混合物を含浸し、それを熱処理及び炭化を実施してメソ細孔性シリカ - 炭素複合体を形成する工程と、

(c) 前記メソ細孔性シリカ - 炭素複合体からメソ細孔性シリカを除去する工程と、を含むことを特徴とする、メソ細孔性炭素の製造方法。

【請求項 2】

前記メソ相ピッチと前記炭素前駆体との混合質量比は、1 : 1 ~ 1 : 4であることを特徴とする、請求項 1 に記載のメソ細孔性炭素の製造方法。 10

【請求項 3】

前記炭素前駆体は、炭水化物類、フルフリルアルコール、ジビニルベンゼン、フェノール - ホルムアルデヒド、レゾルシノール - ホルムアルデヒド、フェナントレン及びアントラセンからなる群から選択された何れか一つ以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のメソ細孔性炭素の製造方法。

【請求項 4】

前記メソ相ピッチと前記炭素前駆体の総含量は、前記メソ細孔性シリカ 100 質量部に対して、50 ~ 120 質量部であることを特徴とする、請求項 1 に記載のメソ細孔性炭素の製造方法。 20

【請求項 5】

前記酸は、硫酸、硝酸、リン酸及び p - トルエンスルホン酸からなる群から選択された何れか一つ以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のメソ細孔性炭素の製造方法。

【請求項 6】

前記溶媒は、水、アセトン、メタノール、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、ブタノール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドン、テトラヒドロフラン、テトラ酢酸ブチル、n - 酢酸ブチル、m - クレゾール、トルエン、エチレングリコール、γ - ブチロラクトン及びヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) からなる群から選択された何れか一つ以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のメソ細孔性炭素の製造方法。 30

【請求項 7】

前記酸の含量は、前記メソ細孔性シリカ 100 質量部に対して、30 ~ 300 質量部であり、

前記溶媒の含量は、前記メソ細孔性シリカ 100 質量部に対して、400 ~ 900 質量部であることを特徴とする、請求項 1 に記載のメソ細孔性炭素の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のうち何れか 1 項に記載の方法によって製造されたメソ細孔を有するメソ細孔性炭素。

【請求項 9】

CuK - α 特性 X 線波長 1.541 に対するブラッグ 2θ 角の主ピークが、0.5° - 2°、23° - 26° または 0.5° - 2° と 23° - 26° とで一つ以上現れることを特徴とする、請求項 8 に記載のメソ細孔性炭素。 40

【請求項 10】

前記メソ細孔の平均直径が 2 ~ 10 nm であり、比表面積が 200 ~ 2000 m² / g であり、面抵抗が 75.4 kgf / cm² で 1 ~ 50 mΩ / cm² であることを特徴とする、請求項 8 に記載のメソ細孔性炭素。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 7 のうち何れか 1 項に記載の方法によって製造されたメソ細孔を有するメソ細孔性炭素と、

前記メソ細孔性炭素に担持された金属触媒粒子と、 50

を含むことを特徴とする、担持触媒。

【請求項 1 2】

前記金属触媒粒子の含量は、前記担持触媒 1 0 0 質量部を基準として 4 0 ~ 8 0 質量部であることを特徴とする、請求項 1 1 に記載の担持触媒。

【請求項 1 3】

前記メソ細孔性炭素の C u K - α 特性 X 線波長 1 . 5 4 1 に対するブラッグ 2 θ 角の主ピークが、0 . 5 ° - 2 °、2 3 ° - 2 6 ° または 0 . 5 ° - 2 ° と 2 3 ° - 2 6 ° とで一つ以上現れることを特徴とする、請求項 1 1 に記載の担持触媒。

【請求項 1 4】

前記メソ細孔性炭素のメソ細孔の平均直径が 2 ~ 1 0 n m であり、比表面積が 2 0 0 ~ 2 0 0 0 m² / g であり、面抵抗が 7 5 . 4 k g f / c m² で 1 ~ 5 0 m Ω / c m² であることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の担持触媒。 10

【請求項 1 5】

カソード、アノード及び前記カソードとアノードとの間に介在された電解質を含む燃料電池において、

前記カソードと前記アノードのうち少なくとも一つが請求項 1 1 に記載の担持触媒を含有することを特徴とする、燃料電池。

【請求項 1 6】

前記金属触媒粒子の含量は、前記担持触媒 1 0 0 質量部を基準として 4 0 ~ 8 0 質量部であることを特徴とする、請求項 1 5 に記載の燃料電池。 20

【請求項 1 7】

前記担持触媒を構成するメソ細孔性炭素の C u K - α 特性 X 線波長 1 . 5 4 1 に対するブラッグ 2 θ 角の主ピークが、0 . 5 ° - 2 °、2 3 ° - 2 6 ° または 0 . 5 ° - 2 ° と 2 3 ° - 2 6 ° とで一つ以上現れることを特徴とする請求項 1 5 に記載の燃料電池。

【請求項 1 8】

前記担持触媒を構成するメソ細孔性炭素のメソ細孔の平均径が 2 ~ 1 0 n m であり、比表面積が 2 0 0 ~ 2 0 0 0 m² / g であり、面抵抗が 7 5 . 4 k g f / c m² で 1 ~ 5 0 m Ω / c m² であることを特徴とする、請求項 1 5 に記載の燃料電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、メソ細孔性炭素、その製造方法及びそれを利用した燃料電池に係り、さらに詳細には、黒鉛化が容易なメソ相ピッチを他の炭素前駆体と共に使用して伝導度特性が改善されたメソ細孔性炭素の製造方法と、その方法によって得られ面抵抗特性に優れ、メソ細孔を有しているメソ細孔性炭素、及び前記メソ細孔性炭素複合体を触媒担体として利用した燃料電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

燃料電池用の電極に含まれて電気化学反応を促進する触媒は、非常に重要であるので、これら触媒の活性を高めようとする多様な試みがなされている。触媒の活性は、触媒の反応表面積が増大するほど向上するので、触媒の粒径を減らして反応表面積を増大させ、電極に均一に分布させねばならない。そのためには、触媒担体も広い表面積を有さねばならないので、これについての研究が活発になされている。

40

【0 0 0 3】

燃料電池用の触媒担体は、多孔性による広い表面積だけでなく、電子流れの通路の役割を行うための導電性を有さねばならない。このような触媒担体として、活性炭、またはカーボンブラックとして知られている非晶質のミクロ多孔性炭素粉末、構造規則性の炭素分子体物質などが広く使われる（例えば、特許文献 1 を参照）。

50

【 0 0 0 4 】

ところが、このような非晶質のミクロ多孔性炭素粉末は、ミクロ気孔の相互連結が不十分であると知られている。それで、従来の直接メタノール燃料電池で非晶質のミクロ多孔性炭素粉末を担体として使用した担持触媒は、金属粒子自体を触媒として使用した場合と比較して、反応性が非常に低下する。

【 0 0 0 5 】

【特許文献1】大韓民国特許出願公開第2001-0001127号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかし、金属粒子自体を触媒として使用する場合には、多量の触媒を使用して電極の製造コストが上昇するので、直接燃料電池のコストが高まる。したがって、触媒反応性をさらに向上させうる担持触媒の開発が切実に要求されている実情である。

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明は、このような問題に鑑みてなされたものもで、その目的は、前記問題を解決して面抵抗特性が向上したメソ細孔性炭素の製造方法及びその方法によって製造されたメソ細孔性炭素を提供することである。

【 0 0 0 8 】

本発明が解決しようとする他の技術的課題は、前記メソ細孔性炭素を含む担持触媒及びそれを採用して効率が向上した燃料電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

上記課題を解決するために、本発明の第1の観点によれば、(a)メソ相ピッチ、炭素前駆体、酸及び溶媒を混合して炭素前駆体混合物を得る工程と、(b)メソ細孔性シリカ(Ordered Mesoporous Silica:OMS)に前記炭素前駆体混合物を含浸し、これを熱処理及び炭化を実施してOMS-炭素複合体を形成する工程と、(c)前記OMS-炭素複合体からOMSを除去する工程と、を含むことを特徴とするメソ細孔性炭素の製造方法が提供される。

【 0 0 1 0 】

前記メソ相ピッチと炭素前駆体との混合質量比は、1:1~1:4であり、前記炭素前駆体は、例えば、炭水化物類、フルフリルアルコール、ジビニルベンゼン、フェノール-ホルムアルデヒド、レゾルシノール-ホルムアルデヒド、フェナントレン、アントラセンからなる群から選択された一つ以上である。

【 0 0 1 1 】

前記メソ相ピッチ及び炭素前駆体の総含量は、OMS 100質量部に対して、50~120質量部であり、前記酸としては、硫酸、硝酸、リン酸及びp-トルエンスルホン酸からなる群から選択された一つ以上を使用することができる。

【 0 0 1 2 】

前記溶媒としては、水、アセトン、メタノール、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、ブタノール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、テトラ酢酸ブチル、n-酢酸ブチル、m-クレゾール、トルエン、エチレングリコール、γ-ブチロラクトン、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)からなる群から選択された一つ以上を使用することができる。

【 0 0 1 3 】

前記酸の含量は、前記OMS 100質量部に対して、30~300質量部であり、前記溶媒の含量は、前記OMS 100質量部に対して、400~900質量部である。

【 0 0 1 4 】

また、上記課題を解決するために、本発明の第2の観点によれば、前述した方法によって製造されてメソ細孔を有するメソ細孔性炭素が提供される。

10

20

30

40

50

【0015】

前記メソ細孔性炭素は、CuK- α 特性X線波長1.541 に対するブラッグ2 θ 角の主ピークが0.5°-2°、23°-26°または0.5°-2°と23°-26°とで一つ以上現れ、メソ細孔の平均直径が2~10nmであり、比表面積が200~2000m²/gであり、面抵抗が75.4kgf/cm²で1~50m Ω /cm²である。

【0016】

また、上記課題を解決するために、本発明の第3の観点によれば、前述したメソ細孔性炭素と、前記メソ細孔性炭素に担持された金属触媒粒子と、を含む担持触媒が提供される。

【0017】

前記金属触媒粒子の含量は、前記担持触媒100質量部を基準として、40~80質量部であることが好ましい。

【0018】

また、上記課題を解決するために、本発明の第4の観点によれば、カソード、アノード及び前記カソードとアノードとの間に介在された電解質を含む燃料電池において、前記カソードとアノードのうち少なくとも一つは、前記メソ細孔性炭素と、前記メソ細孔性炭素に担持された金属触媒粒子とを含む担持触媒を含有する燃料電池が提供される。

【発明の効果】

【0019】

本発明によって得られたメソ細孔性炭素は、メソ相ピッチと炭素前駆体とを共に使用して、面抵抗特性が向上して電気エネルギーを効率的に伝達でき、このようなメソ細孔性炭素は、燃料電池用の電極の導電材料として利用でき、特に、電極の触媒担体として使用する場合、このような触媒担体を含有した担持触媒を利用すれば、効率などの性能が改善された燃料電池を製作できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

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。

【0021】

本発明は、メソ細孔性炭素の伝導度を向上させるために、炭素前駆体として黒鉛化が容易なメソ相ピッチを他の炭素前駆体と混合して使用する。

【0022】

本発明で使われる用語“メソ相ピッチ”は、黒鉛化が容易であり、ベンゼン環が複数連結されている多芳香族分子であって、水には溶解せず、ベンゼンやトルエンのような芳香族溶媒に溶解する特性を表す。前記“黒鉛化”は、熱処理によって黒鉛に近い構造を有する炭素が形成される過程をいう。

【0023】

本発明で使われるメソ相ピッチは、ファイバ、薄片または球状またはほとんど球状の粒子という任意の形状でありうる。

【0024】

メソ相ピッチは、前駆体の種類によって構造式が変わりうる。本発明で使われたメソ相ピッチの一例として、三菱社で生産しているナフタレンから製造されたARピッチは、下記の化学式1で表示される。

【0025】

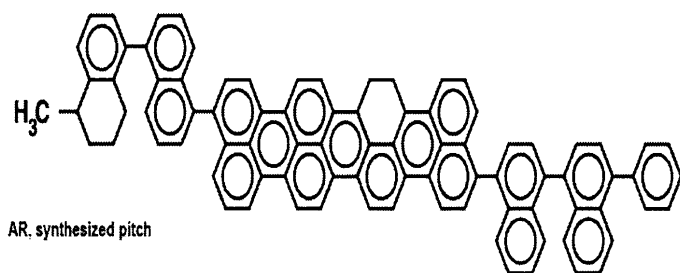
10

20

30

40

【化 1】



・・・(化学式 1)

10

【0026】

図 1 は、本発明の一実施形態によるメソ細孔性炭素の形成過程を模式的に示す図面である。

【0027】

図 1 を参照して、まず構造化された OMS 鋳型物質に所定含量比のメソ相ピッチと炭素前駆体とを導入し、これを熱処理及び炭化を実施して OMS - 炭素複合体を形成する。ここで構造化された OMS は、気孔が規則的に配列されていて、2°以下の X 線回折 (XRD) ピークが現れる特性の OMS を称す。

【0028】

次いで、前記 OMS - 炭素複合体から構造化された OMS を除去して、構造化されたメソ細孔性炭素 (OMC: Ordered Mesoporous Carbon) が得られる。

20

【0029】

以下、図 2 を参照して、本発明によるメソ細孔性炭素の製造方法をさらに詳細に説明する。

【0030】

メソ相ピッチ、炭素前駆体、酸及び溶媒を混合して炭素前駆体混合物を得る。

【0031】

前記炭素前駆体としては、スクロースを含む炭水化物類、フルフリルアルコール、ジビニルベンゼン、フェノール - ホルムアルデヒド、レゾルシノール - ホルムアルデヒド、芳香族化合物、例えば、フェナントレン、アントラセンなどを使用できる。そして、前記酸としては、有機酸及び無機酸が何れも可能である。例えば、硫酸、硝酸、リン酸、p - トルエンスルホン酸などがある。

30

【0032】

前記メソ相ピッチと炭素前駆体との混合質量比は、1 : 1 ~ 1 : 4 であることが望ましい。もし、メソ相ピッチに対する炭素前駆体の含量が前記範囲未満であれば、メソ細孔性炭素の BET 表面積が過度に小さくなって、触媒粒子を高分散で担持し難く、前記範囲を超えれば、十分な面抵抗の減少効果が期待し難いため、望ましくない。

【0033】

前記メソ相ピッチ及び炭素前駆体の総質量は、OMS 100 質量部を基準として 50 ~ 120 質量部であることが望ましい。もし、メソ相ピッチ及び炭素前駆体の総質量が 50 質量部未満であれば、メソ細孔性炭素の構造が正しく形成できず、120 質量部を超えれば、シリカ粒子の外部にも前駆体が重合されて粒子間の凝集が甚だしくなって、望ましくない。

40

【0034】

前記溶媒としては、炭素前駆体を均一に分散させうるものならば、何れも使用可能であり、その具体的な例として、水、アセトン、メタノール、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、ブタノール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドン、テトラヒドロフラン、テ

50

トラ酢酸ブチル、n - 酢酸ブチル、m - クレゾール、トルエン、エチレングリコール、 γ - ブチロラクトン、ヘキサフルオロイソプロパノール (H F I P) などがあり、これらは、単独または組み合わせとして使われうる。

【 0 0 3 5 】

前記炭素前駆体混合物において、酸の含量は、O M S 1 0 0 質量部に対して 3 0 ~ 3 0 0 質量部であることが望ましい。もし、前記酸の含量が 3 0 質量部未満であれば、メソ細孔性炭素体の生成を促進する効果が微小になり、一方、酸の含量が 3 0 0 質量部を超えれば、O M S の外部でも炭素物質の生成を促進して構造度 (a d e g r e e o f o r d e r) が低下するという短所がある。

【 0 0 3 6 】

また、前記炭素前駆体混合物において、溶媒の含量は、O M S 1 0 0 質量部に対して 4 0 0 ~ 9 0 0 質量部であることが望ましい。もし、前記前駆体混合物で溶媒の含量が 4 0 0 質量部未満であれば、前駆体を十分に溶解できず、溶媒の含量が 9 0 0 質量部を超える場合、炭素前駆体シリカ粒子が外部に重合されることがあるため、望ましくない。

【 0 0 3 7 】

特に、前記炭素前駆体及びメソ相ピッチの総含量と、酸の含量との質量比は、1 : 0 . 3 ~ 1 : 3 . 5 であることが望ましく、1 : 0 . 5 ~ 1 : 3 . 0 であることがさらに望ましいが、その理由は、炭素前駆体と酸とがバランスよく作用して本発明のメソ細孔性炭素を円滑に製造できるためである。

【 0 0 3 8 】

前記のように製造した前駆体混合物を O M S に含浸させ、これを乾燥、熱処理及び焼成を通じて炭化処理して O M S - 炭素複合体を形成する。

【 0 0 3 9 】

前記 O M S は、一次元気孔がミクロ細孔で相互連結された構造を有する分子体物質であって、特別に制限されるものではない。但し、三次元連結構造を有する分子体物質であって、立方構造を有する M C M - 4 8 、他の立方構造を有する S B A - 1 、六方構造を有する S B A - 1 5 、気孔が不規則に三次元に連結された構造を有する K I T - 1 、M S U - 1 などが望ましく、それ以外にも一次元気孔がミクロ細孔で相互連結された構造を有する多様な種類のメソ細孔性分子体物質を含む多様な種類の分子体物質が望ましい。

【 0 0 4 0 】

前記含浸温度は、特別に制限されるものではないが、常温で実施することが望ましい。

【 0 0 4 1 】

前記含浸以後に、必要に応じて含浸された混合物を乾燥させうる。このとき、乾燥させる温度は、特に限定されていないが、常温が望ましく、迅速な乾燥のために減圧雰囲気乾燥させうる。

【 0 0 4 2 】

前述した熱処理は、5 0 ~ 2 5 0 の温度で行うことが望ましい。もし、前記熱処理温度が 5 0 より低ければ、メソ細孔性炭素の組織が正しく形成されず、もし、前記熱処理温度が 2 5 0 より高ければ、生成されるメソ細孔性炭素の均一度が低下しうる。または、前記熱処理は、第 1 次熱処理及び第 2 次熱処理の 2 工程でなされてもよい。例えば、第 1 次熱処理は、約 5 0 ~ 約 1 5 0 の温度で行われ、第 2 次熱処理は、約 1 5 0 ~ 約 2 5 0 の温度で行われうる。このような熱処理を通じてメソ細孔性炭素の組織が形成され、また液体溶媒などが完全に除去される。

【 0 0 4 3 】

熱処理された結果物は、直ぐ炭化させることもできるが、以上の過程を 2 回 ~ 1 0 回反復することが望ましい。すなわち、前記で熱処理した結果物に、前記で製造した前駆体混合物を含浸させる。次いで、前記したような方法で熱処理を行う。以上の反復過程をさらに反復してもよく、次の炭化工程に移してもよい。反復させずに直ぐ炭化させる場合、O M S 気孔の内部に炭素構造を完全に形成させられないという短所があり、1 0 回を超過して反復させれば、反復による効果が飽和されるため、不要である。

10

20

30

40

50

【0044】

以上のように熱処理した結果物を炭化させて炭素に構造化させる。すなわち、鑄型の役割を行う前記OMS内に含浸された炭素前駆体は、炭化過程によって黒鉛化されつつ構造化される。前記炭化は、前記熱処理結果物を電気炉のような加熱手段を利用して、600～1500の温度で熱処理することによってなされる。

【0045】

もし、前記炭化温度が600より低い場合には、完全な黒鉛化が発生しなくて構造化が不完全であり、前記炭化温度が1500を超える場合には、炭素の熱的分解が起きるか、または鑄型の役割を行うシリカの構造が変形されうる。

【0046】

前記炭化は、非酸化雰囲気で行われることが望ましい。前記非酸化雰囲気は、真空雰囲気、窒素雰囲気及び不活性ガス雰囲気のうちから選択されうる。

【0047】

次いで、前述した過程によって得たOMS-炭素複合体からOMSを選択的に溶解させる溶媒を利用して前記OMSを除去する。

【0048】

前記OMSを選択的に溶解させる溶媒は、例えば、フッ酸(HF)水溶液または水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液などを含む。ここで、HF水溶液の濃度は5～47質量%であり、NaOH水溶液の濃度は5～30質量%である。

【0049】

前記OMSは、アルカリ溶融または炭酸塩融解によって可溶性の珪酸塩となり、HFと反応して浸食されやすいSiF₄を形成すると知られている。OMSを除去することによって、メソ細孔性炭素を分離できる。

【0050】

本発明によって得たメソ細孔性炭素は、気孔が規則的に配列されている特性を有している構造化されたメソ細孔性炭素タイプでありうる。

【0051】

また、本発明のメソ細孔性炭素において、ミクロ気孔のみを有している従来の非晶質ミクロ多孔性炭素粉末とは異なり、ミクロ細孔だけでなく、中間細孔を適正割合で保有する。ここで、国際純正応用化学連合(IUPAC)の定義によれば、ミクロ細孔は、一般的に約2nm以下の直径を有する細孔を意味し、中間細孔とは、2～50nmの直径を有する細孔を意味する。

【0052】

前記メソ細孔性炭素でメソ細孔の平均直径が2～10nmであり、比表面積が200～2000m²/gであり、面抵抗が1～50mΩ/cm²である。本発明のメソ細孔性炭素の面抵抗は、4ポイントプローブ方式によって75.4±3.0kgf/cm²の圧力条件で測定したものであって、既存のメソ細孔性炭素に比べて、面抵抗が非常に減少した。

【0053】

本発明のメソ細孔性複合体で前記メソ細孔の平均径が2nm未満であれば、供給される燃料物質の拡散が円滑でなくて、触媒の活性に制限が加えられ、メソ細孔の平均径が10nmを超えれば、触媒の製造時に触媒粒子が大きくなる傾向があつて、触媒の効率が低下するため望ましくない。

【0054】

また、前記メソ細孔性炭素複合体の比表面積が200m²/g未満であれば、担持された金属粒子の分散度を高め難く、2000m²/gを超えれば、ミクロ気孔が過度に多く存在し、燃料の拡散特性が低下して触媒の効率が低下するため望ましくない。

【0055】

本発明のメソ細孔性炭素は、細孔が規則的に配列された構造を有するので、X線回折分析でCuK-α特性X線波長1.541に対するブラッグ2θ角の主ピークが少なくと

10

20

30

40

50

も $0.5^\circ - 2^\circ$ 及び / 又は $23^\circ - 26^\circ$ で一つ以上現れる。ここで、 $0.5^\circ - 2^\circ$ で現れるピークは、メソ細孔の規則的な配列によって現れるピークであり、 $23^\circ - 26^\circ$ で現れるピークは、炭素骨格での黒鉛層の規則的な配列によって現れるピークである。

【0056】

前述したように製造された本発明のメソ細孔性炭素は、触媒担体として使用されうるが、このような触媒担体を採用した担持触媒について説明すれば、次の通りである。

【0057】

本発明の担持触媒は、メソ細孔性炭素と、前記メソ細孔性炭素に分散されて担持されている金属触媒粒子とを含む。前記金属触媒粒子は、前記メソ細孔性炭素の表面と細孔内とに分散されて分布する。

10

【0058】

本発明の担持触媒に使用できる金属触媒について特別の制限はないが、具体的な例としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Mo、Se、Sn、Pt、Ru、Pd、W、Ir、Os、Rh、Nb、Ta、Pb、Bi、またはこれらの混合物がある。

【0059】

適切な触媒金属は、本発明の担持触媒を適用させようとする具体的な反応によって異なって選択されうる。また、前記触媒金属は、単一の金属または2以上の金属の合金でありうる。

【0060】

具体的な例を挙げれば、本発明の担持触媒がリン酸型燃料電池(PAFC)、高分子膜型燃料電池(PEMFC)のような燃料電池のカソードまたはアノードの触媒層に使われる場合に、前記触媒金属として一般的に白金が使われうる。また、他の具体的な例を挙げれば、本発明の担持触媒が直接メタノール型燃料電池(DMFC)のアノードの触媒層に使われる場合に、前記触媒金属として一般的に白金-ルテニウム合金が使われうる。この場合に、白金-ルテニウムの原子比は、典型的に約 $0.5:1$ ~ 約 $2:1$ でありうる。さらに他の具体的な例を挙げれば、本発明の担持触媒がDMFCのカソードの触媒層に使われる場合に、前記触媒金属として一般的に白金が使われうる。

20

【0061】

前記金属触媒粒子の平均粒径が過度に小さければ、触媒反応を促進させられない可能性があり、過度に大きければ、全体触媒粒子の反応表面積が減少して、活性が減ることがある。このような点を考慮して、前記金属触媒粒子の平均粒径は、約 1 nm ~ 約 5 nm ほどにしうる。

30

【0062】

前記担持触媒のうち金属触媒粒子の含量が過度に少なければ、燃料電池への適用が不可能になり、過度に多ければ、経済的にも不利であり、かつ触媒粒径が増大しうる。このような点を考慮して、前記担持触媒のうち金属触媒粒子の含量は、前記担持触媒の総質量100質量部を基準として、40 ~ 80質量部である。

【0063】

本発明の担持触媒を製造するために、公知の多様な担持触媒の製造方法が使われうる。その代表的な例としては、本発明の担持触媒は、担体に触媒金属前駆体溶液を含浸させた後、前記触媒金属前駆体を還元する方法によって製造されうる。このような方法は、各種の文献に詳細に公知されているので、ここでは、これ以上の詳細な説明は省略する。

40

【0064】

以下では、本発明の燃料電池について説明する。

【0065】

本発明の燃料電池は、カソード、アノード及び前記カソードとアノードとの間に介在された電解質膜を含むが、このとき、前記カソード及びアノードのうち少なくとも一つが前述した本発明の担持触媒を含有している。

【0066】

50

本発明の燃料電池は、具体的な例を挙げれば、P A F C、P E M F CまたはD M F Cとして具現されうる。このような燃料電池の構造及び製造方法は、特別に限定されておらず、具体的な例が各種の文献に詳細に公知されているので、ここでは、それ以上の詳細な説明は省略する。

【実施例】

【0067】

以下、本発明を下記の具体的な実施例として説明するが、本発明が下記の実施例にのみ限定されるものではない。

【0068】

(実施例1 メソ細孔性炭素の製造)

10

フェナントレン0.53g、メソ相ピッチ(MP)0.17g及び硫酸0.4gをアセトン6mLに完全に溶解させて均一な炭素前駆体混合物を製造した。ここで、フェナントレンとメソ相ピッチとの混合質量比は3:1であった。

【0069】

前記炭素前駆体混合物を質量比で三等分して、そのうち1/3をOMSの一種であるSBA-15 1gに含浸させた。前記のように含浸させたSBA-15を常温のフードで60分間乾燥させた後、約100の温度で熱処理した。

【0070】

乾燥させた結果物に残りの1/3の炭素前駆体混合物を含浸させた後、前記と同一に乾燥させた。

20

【0071】

次いで、前記結果物に残りの1/3の炭素前駆体混合物を含浸させた後、前述した過程を反復的に実施して乾燥した。

【0072】

乾燥された前記試料を常温まで冷却させ、それを窒素雰囲気下で加熱して約1100で炭化処理を実施した。

【0073】

前記のように炭化処理された結果物をHF、水及びエタノールの混合溶液に入れて攪拌する過程を反復して、SBA-15を除去してメソ細孔性炭素を製造した。

【0074】

30

(実施例2)

炭素前駆体混合物の製造時、フェナントレンの代わりにフルフリルアルコールを使用したことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施してメソ細孔性炭素を製造した。

【0075】

(実施例3)

炭素前駆体混合物の製造時、フェナントレンとMPとの混合質量比を1:1としたことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施してメソ細孔性炭素を製造した。

【0076】

(実施例4)

炭素前駆体混合物の製造時、フェナントレンとMPとの混合質量比を1:3としたことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施してメソ細孔性炭素を製造した。

40

【0077】

(比較例1)

炭素前駆体混合物の製造時、スクロースのみを使用したことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施してメソ細孔性炭素を製造した。

【0078】

(比較例2)

炭素前駆体混合物の製造時、MPのみを使用したことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施してメソ細孔性炭素を製造した。

【0079】

50

前記実施例 1、2 及び比較例 1、2 によって製造されたメソ細孔性炭素の X 線回折分析結果を図 3 A 及び図 3 B に示した。

【0080】

図 3 A 及び図 3 B で、実施例 1、2 及び比較例 1、2 で合成したメソ細孔性炭素は、何れも $0.5^\circ - 2^\circ$ で X 線ピークを表して、メソ領域での規則性があるということが分かる。

【0081】

また、前記実施例 1、2 及び比較例 1、2 によって製造されたメソ細孔性炭素の面抵抗測定結果を図 4 に示した。ここで、面抵抗特性は、下記の方法によって測定した。

【0082】

前記実施例 1、2 及び比較例 1、2 で、面抵抗は、4 ポイントプローブ方式で測定した。前記実施例 1、2 及び比較例 1、2 のメソ細孔性炭素を面抵抗測定機（チャンミンテック、CMT series）に 50 mg 入れ、圧力を 75.4 kgf/cm^2 及び 150.8 kgf/cm^2 で加えつつ、それぞれの場合に対して面抵抗を測定した。前記面抵抗測定機は、被測定物質を収容するチャンバの底部に電圧を測定できる 1 組の電極と、電流を測定できる 1 組の電極（したがって、電極は、合計 4 個）とが設けられている。

【0083】

図 4 を参照して、実施例 1、2 のメソ細孔性炭素は、比較例 1 の場合と比較して面抵抗が顕著に減少するということが分かった。比較例 1 では、スクロースを炭素前駆体として使用して、メソ細孔性炭素の面抵抗結果として MP を使用して製造したメソ細孔性炭素に比べて、面抵抗がはるかに高い。

【0084】

図 5 及び図 6 は、それぞれ前記実施例 1 及び実施例 2 によって製造されたメソ細孔性炭素の窒素吸脱着曲線を示す図面であり、これを参照して、前記実施例 1 及び実施例 2 によって製造されたメソ細孔性炭素の BET 表面積の分析結果が分かる。

【0085】

また、前記実施例 1、4、5 及び比較例 1 によって製造されたメソ細孔性炭素の面抵抗測定結果を図 7 に示した。ここで、面抵抗特性は、前述したような方法によって測定された。

【0086】

図 7 を参照して、実施例 1、4 及び 5 のメソ細孔性炭素は、比較例 1 の場合と比較して面抵抗が顕著に減少するということが分かった。

【0087】

前記実施例 1、3、4 において、表面積、気孔体積、気孔径を下記の表 1 に表した。

【0088】

【表 1】

表 1

	BET 表面積 (m^2/g)	気孔体積 (cm^3/g)	気孔直径 (nm)
実施例 1	571	1.02	3.5
実施例 3	280	0.39	3.6
実施例 4	172	0.23	3.6

【0089】

（実施例 5 担持触媒及び燃料電池の製造）

前記実施例 1 によって得たメソ細孔性炭素 0.5 g をビニールバックに入れた後、 H_2 PtCl_6 0.9616 g を 1.5 ml のアセトンに溶解させた。前記溶液を前記メソ

10

20

30

40

50

細孔性炭素が入っているビニールバックに入れて混合した。

【0090】

前記混合溶液を空气中で4時間乾燥させた後に、るつぼに移した後に60の乾燥器内で一晩中乾燥させた。次いで、窒素が流れる電気炉内に前記るつぼを入れて窒素を10分間流した後、流れるガスを水素に転換した。そして、温度を常温から200まで昇温して2時間一定に維持しつつ、前記メソ細孔性炭素に担持された白金塩を還元させた。ガスを再び窒素に転換した後に、温度を250まで5/分の速度で昇温させた後、5時間維持した後に常温まで徐々に冷却させた。次いで、再び $H_2PtCl_6 \cdot 0.9616g$ を1.5mlのアセトンに溶解させた溶液を再度含浸した後に、再び還元過程を経て白金の担持濃度が60質量%である担持触媒を得た。

10

【0091】

前記担持触媒を、イソプロピルアルコールにナフィオン115(デュポン社製)を分散させた溶液に分散させてスラリーを製造した後、スプレー工程を通じて炭素電極上にコーティングし、触媒のコーティング濃度は、白金含量を基準として $3mg/cm^2$ にした。次いで、前記電極成形体をローリングマシンに通過させて、触媒層と炭素ペーパーとの間の接着力を増大させてカソードを製造した。

【0092】

一方、アノード電極としては、商用PtRuブラック触媒を使用して製造されたアノード電極を使用し、これらを利用して単位電池を製造した。

【0093】

20

(比較例3 担持触媒及び燃料電池の製造)

前記実施例1のメソ細孔性炭素の代わりに、前記比較例1で製造した結果物に対して、前記実施例5と同じ方法で白金を担持させて担持触媒及び燃料電池を製造した。

【0094】

前記でそれぞれ製造された単位電池に対して、2Mのメタノールと過剰量の空気とを流しつつ、50で性能を測定した。

【0095】

その結果、実施例5で製造した燃料電池が比較例3の燃料電池に比べて効率が向上したということが分かった。

【0096】

30

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、本発明はかか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。

【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明は、燃料電池関連の技術分野に適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】本発明の一実施例によるメソ細孔性炭素の形成過程を模式的に示す図面である。

40

【図2】本発明によるメソ細孔性炭素の製造過程を示すフローチャートである。

【図3A】本発明の実施例1、2及び比較例1、2によって製造されたメソ細孔性炭素のX線回折分析の結果を示すグラフである。

【図3B】本発明の実施例1、2及び比較例1、2によって製造されたメソ細孔性炭素のX線回折分析の結果を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例1、2及び比較例1、2によって製造されたメソ細孔性炭素の面抵抗特性を比較して示すグラフである。

【図5】本発明の実施例1及び比較例2によって製造されたメソ細孔性炭素の窒素吸脱着曲線を示すグラフである。

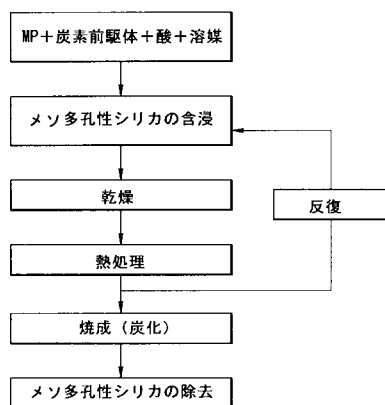
【図6】本発明の実施例1及び比較例2によって製造されたメソ細孔性炭素の窒素吸脱着

50

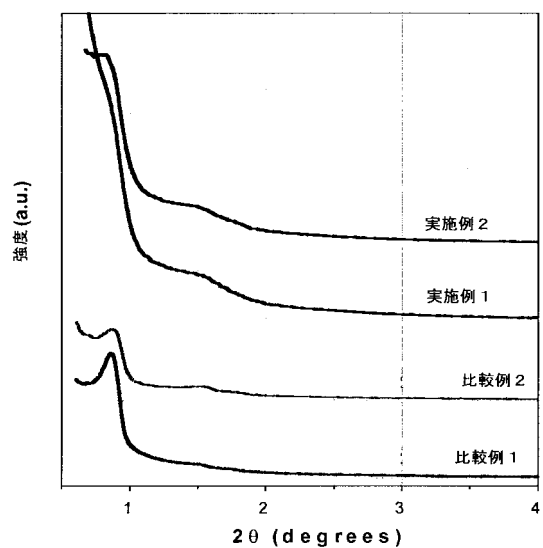
曲線を示すグラフである。

【図 7】本発明の実施例 1、4、5 及び比較例 1 によって製造されたメソ細孔性炭素において、面抵抗特性を比較して示すグラフである。

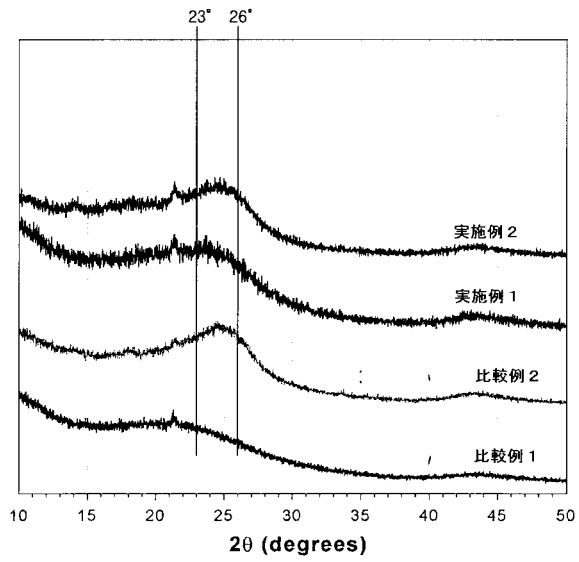
【図 2】



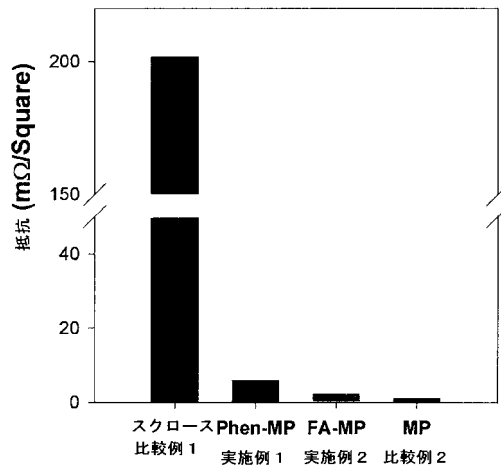
【図 3 A】



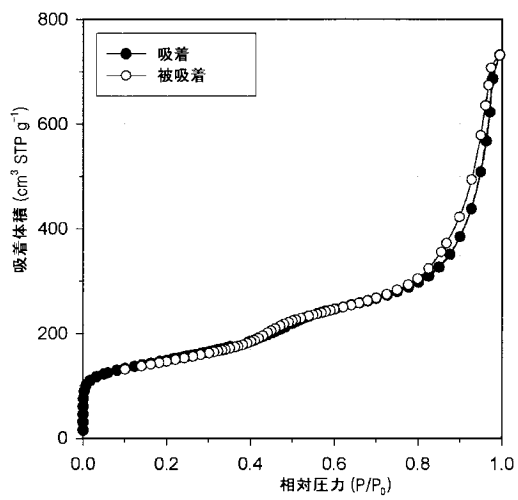
【図 3 B】



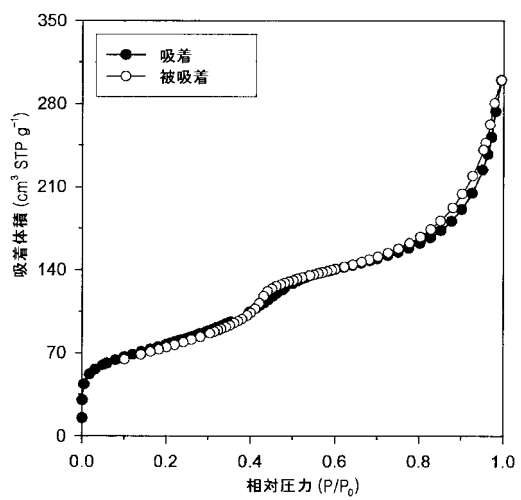
【図 4】



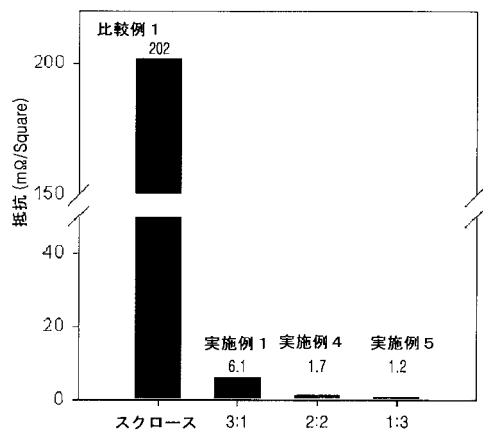
【図 5】



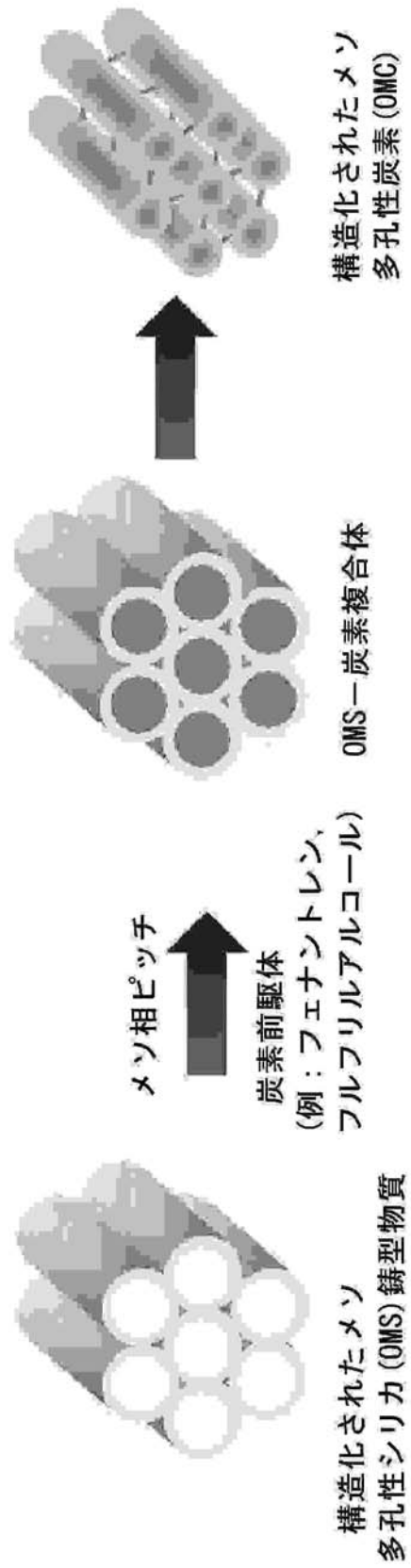
【図 6】



【 図 7 】



【 図 1 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G146 AA01 AB01 AC01A AC01B AC02A AC02B AC04B AC06B AC07A AC07B
AC08A AC08B AC09A AC17A AC17B AC21A AC21B AD11 AD35 BA13
BB11 BC03 BC23 BC34B CB22 CB35
4G169 AA03 BA08A BA08B BB02A BB02B BC75B CC32 EC03X EC03Y EC04X
EC04Y EC05X EC06Y EC07Y EC08Y EC14X EC14Y EC25
5H018 AA04 AA06 AA07 BB01 BB05 BB06 BB12 BB17 EE03 EE05
EE11 EE12 EE16 HH00 HH02 HH04 HH05 HH06