

(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2007-134337

(P2007-134337A)

(43) 公開日 平成19年5月31日(2007.5.31)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/90 M	5 HO 1 8
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 Z	5 HO 2 6
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E	

審査請求 有 請求項の数 27 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2006-307209 (P2006-307209)	(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11月13日 (2006.11.13)		大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5 7 5 番地
(31) 優先権主張番号	10-2005-0107972	(74) 代理人	100095957 弁理士 亀谷 美明
(32) 優先日	平成17年11月11日 (2005.11.11)	(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	アレクシー アレクサンドロヴィチェロヴ 大韓民国京畿道水原市靈通区▲シン▼洞 5 7 5 番地
		(72) 発明者	郭 燦 大韓民国京畿道水原市靈通区▲シン▼洞 5 7 5 番地
		最終頁に続く	

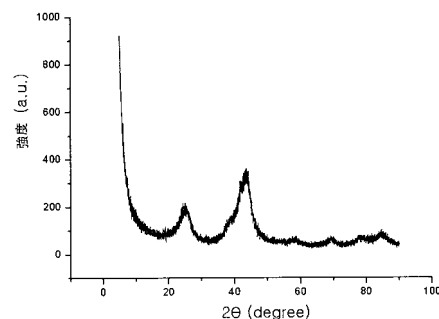
(54) 【発明の名称】 燃料電池のカソード電極用触媒とその製造方法、これを含む燃料電池用膜-電極接合体、及びこれを含む燃料電池システム

(57) 【要約】

【課題】本発明は、燃料電池のカソード電極用触媒、その製造方法、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。

【解決手段】前記カソード電極用触媒は、粒子の平均の大きさが6 nm以下である。本発明のカソード電極用触媒は、非晶質触媒であって、結晶質触媒より多くの欠陥サイト (defect site) を提供し、この欠陥サイトが触媒活性サイトとして作用するので、触媒の活性が非常に優れている。

【選択図】図 5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子の平均粒径が 6 nm 以下であるルテニウム - セレン合金を含むことを特徴とする、燃料電池のカソード電極用触媒。

【請求項 2】

前記ルテニウム - セレン合金は非晶質であることを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒。

【請求項 3】

前記カソード電極用触媒は、Cu K α 線を利用した X 線回折パターンにおいて、ルテニウムピーク強度に対するカーボンピーク強度の比である $I_{\text{carbon peak}} / I_{\text{ruthenium peak}}$ が 0.4 ~ 1.5 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒。 10

【請求項 4】

前記カソード電極用触媒は、粒子の平均粒径が 3 ~ 5 nm であることを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒。

【請求項 5】

前記カソード電極用触媒は、ルテニウム 100 質量部に対してセレンを 3 ~ 20 質量部を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒。

【請求項 6】

前記カソード電極用触媒は、担体をさらに含み、触媒の重量全体に対してルテニウムを 10 ~ 90 質量% 含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒。 20

【請求項 7】

ルテニウム水溶性前駆体を含むルテニウム液を乾燥して、乾燥生成物を製造する段階と；

前記乾燥生成物を 1 次熱処理して、ルテニウム含有熱処理生成物を製造する段階と；

前記ルテニウム含有熱処理生成物にセレン水溶性化合物を含むセレン液を添加して混合物を製造する段階と；

前記混合物を乾燥してルテニウム及びセレン含有乾燥生成物を製造する段階と；

前記乾燥生成物を 2 次熱処理する段階と； 30

を含むことを特徴とする、燃料電池のカソード電極用触媒の製造方法。

【請求項 8】

前記ルテニウム液を乾燥する段階は、ルテニウム液を 1 次乾燥する段階と、得られた 1 次乾燥生成物を真空状態で 2 次乾燥する段階と、を含み、

前記混合物を乾燥する段階は、前記混合物を 3 次乾燥する段階と、得られた 3 次乾燥生成物を真空状態で 4 次乾燥する段階と、を含むことを特徴とする、請求項 7 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒の製造方法。

【請求項 9】

前記 1 次乾燥段階及び前記 3 次乾燥段階は、70 ~ 90 で行うことを特徴とする、請求項 8 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒の製造方法。 40

【請求項 10】

前記 1 次乾燥段階及び前記 3 次乾燥段階は、2 ~ 30 時間行うことを特徴とする、請求項 8 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒の製造方法。

【請求項 11】

前記 2 次乾燥段階及び前記 4 次乾燥段階は、前記 1 次乾燥生成物及び前記混合物を 4 ~ 9 時間放置して行うことを特徴とする、請求項 7 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒の製造方法。

【請求項 12】

前記 1 次熱処理段階及び前記 2 次熱処理段階は、100 ~ 450 で行うことを特徴とする、請求項 7 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒の製造方法。 50

【請求項 13】

前記熱処理段階は、還元ガス雰囲気で行うことを特徴とする、請求項 7 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒の製造方法。

【請求項 14】

前記還元ガス雰囲気は、 H_2 ガス雰囲気、又は H_2 及び N_2 の混合ガス雰囲気であることを特徴とする、請求項 13 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒の製造方法。

【請求項 15】

前記ルテニウム水溶性前駆体は、塩化ルテニウム水和物、ルテニウムアセチルアセトネート、ルテニウムカルボニル、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも一つであることを特徴とする、請求項 7 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒の製造方法。 10

【請求項 16】

前記セレン水溶性前駆体は、セレンウム酸であることを特徴とする、請求項 7 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒の製造方法。

【請求項 17】

前記ルテニウム水溶性前駆体を含むルテニウム液に担体をさらに添加することを特徴とする、請求項 7 に記載の燃料電池のカソード電極用触媒の製造方法。

【請求項 18】

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； 20
を含み、

前記カソード電極は、粒子の平均粒径が 6 nm 以下であるルテニウム - セレン合金を含む触媒を含むことを特徴とする、燃料電池用膜 - 電極接合体。

【請求項 19】

前記ルテニウム - セレン合金は非晶質であることを特徴とする、請求項 18 に記載の燃料電池用膜 - 電極接合体。

【請求項 20】

前記カソード電極用触媒は、Cu K α 線を利用した X 線回折パターンにおいて、ルテニウムピーク強度に対するカーボンピーク強度の比である $I_{carbon\ peak} / I_{ruthenium\ peak}$ が 0.4 ~ 1.5 であることを特徴とする、請求項 18 に記載の燃料電池用膜 - 電極接合体。 30

【請求項 21】

前記触媒は、粒子の平均粒径が 3 ~ 5 nm であることを特徴とする、請求項 18 に記載の燃料電池用膜 - 電極接合体。

【請求項 22】

前記カソード電極用触媒は、ルテニウム 100 質量部に対してセレンを 3 ~ 20 質量部を含むことを特徴とする、請求項 18 に記載の燃料電池用膜 - 電極接合体。

【請求項 23】

前記カソード電極用触媒は、担体をさらに含み、触媒の重量全体に対してルテニウムを 10 ~ 90 質量% 含むことを特徴とする、請求項 18 に記載の燃料電池用膜 - 電極接合体 40
。

【請求項 24】

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と前記カソード電極との間に位置する高分子電解質膜を含む少なくとも一つ以上の膜 - 電極接合体と、セパレータとを含む少なくとも一つの電気発生部と；

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；

を含み、

前記カソード電極は、粒子の平均粒径が 6 nm 以下であるルテニウム - セレン合金を含む触媒を含むことを特徴とする、燃料電池システム。 50

【請求項 25】

前記ルテニウム - セレン合金は、非晶質であることを特徴とする、請求項 24 に記載の燃料電池システム。

【請求項 26】

前記カソード電極用触媒は、CuK α 線を利用したX線回折パターンにおいて、ルテニウムピーク強度に対するカーボンピーク強度の比である $I_{carbon\ peak} / I_{ruthenium\ peak}$ が 0.4 ~ 1.5 であることを特徴とする、請求項 24 に記載の燃料電池システム。

【請求項 27】

前記触媒は、粒子の平均粒径が 3 ~ 5 nm であることを特徴とする、請求項 24 に記載の燃料電池システム。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池のカソード電極用触媒とその製造方法、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、より詳細には、触媒の活性が優れている燃料電池のカソード電極用触媒とその製造方法、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。

【背景技術】

【0002】

燃料電池 (Fuel Cell) は、メタノール、エタノール、天然気体のような炭化水素系の物質内に含まれている水素及び酸素の化学反応エネルギーを電気エネルギーに直接変換させる発電システムである。 20

【0003】

このような燃料電池は、化石エネルギーに代替される清浄エネルギー源として、単位電池の積層によってスタックを構成することによって、多様な範囲の出力を有する長所があり、小型リチウム電池に比べて 4 - 10 倍のエネルギー密度を有するため、小型及び移動用携帯電源として注目されている。

【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: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)、直接酸化型燃料電池 (Direct Oxidation Fuel Cell) がある。前記直接酸化型燃料電池で、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: Direct Methanol Fuel Cell) という。 30

【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があるが、水素の取り扱いに注意が必要で、燃料ガスである水素を生成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が必要である問題がある。

【0006】

これに反して、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あり、運転温度が低いので常温で運転が可能で、特に燃料改質装置が必要で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) 及びセパレータ (Separator) (または二極式プレート (Bipolar Plate) ともいう) からなる単位セルが数個 ~ 数十個積層された構造からなる。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間においてアノード電極 (燃料極または酸化電極ともいう) 及びカソード電極 (空気極または還元電極ともいう) が位置 50

する構造からなる。

【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し、酸化反応によって燃料がイオン化されて電子が発生し、この時に発生した電子が外部回路によって酸化極である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て、電気を発生させる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

そこで、本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、その目的は、触媒の活性が優れている燃料電池のカソード電極用触媒を提供することにある。

【0010】

本発明の他の目的は、前記カソード電極用触媒の製造方法を提供することにある。

【0011】

本発明の他の目的は、前記触媒を含む燃料電池用膜 - 電極接合体を提供することにある。

【0012】

本発明の他の目的は、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。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

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、粒子の平均粒径が6 nm以下であるルテニウム(Ru) - セレン(Se)合金を含む、燃料電池のカソード電極用触媒が提供される。

【0014】

前記Ru - Se合金は、非晶質触媒であることが好ましい。

【0015】

前記カソード電極用触媒は、CuK α 線を利用したX線回折パターンにおいて、ルテニウムピーク強度に対するカーボンピーク強度の比である $I_{carbon\ peak} / I_{ruthenium\ peak}$ が0.4 ~ 1.5であることが好ましい。

30

【0016】

前記カソード電極用触媒は、粒子の平均粒径が3 ~ 5 nmであることが好ましい。

【0017】

前記カソード電極用触媒は、Ru100質量部に対してSeを3 ~ 20質量部含むことが好ましい。

【0018】

前記カソード電極用触媒は、担体をさらに含み、触媒の重量全体に対してRuを10 ~ 90質量%含むことが好ましい。

40

【0019】

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、Ru水溶性前駆体を含むRu液を乾燥して、乾燥生成物を製造する段階と；前記乾燥生成物を1次熱処理して、Ru含有熱処理生成物を製造する段階と；前記Ru含有熱処理生成物にSe水溶性前駆体を含むSe液を添加して、混合物を製造する段階と；前記混合物を乾燥して、Ru及びSe含有乾燥生成物を製造する段階と；前記乾燥生成物を2次熱処理する段階と；を含む、燃料電池のカソード電極用触媒の製造方法が提供される。

【0020】

前記Ru液を乾燥する段階は、Ru液を1次乾燥する段階と、得られた1次乾燥生成物を真空状態で2次乾燥する段階と、を含み、前記混合物を乾燥する段階は、混合物を3次

50

乾燥する段階と、得られた 3 次乾燥生成物を真空状態で 4 次乾燥する段階と、を含む。

【0021】

前記 1 次及び 2 次熱処理段階は、100～450 で行うことが好ましい。

【0022】

前記 1 次及び 3 次乾燥段階は、70～90 で 2～30 時間行うことが好ましい。

【0023】

また、前記 2 次及び 4 次乾燥段階は、4～9 時間行うことが好ましい。

【0024】

前記熱処理段階は、 H_2 ガス雰囲気、及び H_2 及び N_2 の混合ガス雰囲気からなる群より選択される還元ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

10

【0025】

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、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、前記カソード電極は、前記触媒を含む、膜 - 電極接合体が提供される。

【0026】

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、前記膜 - 電極接合体及びセパレータを含む少なくとも一つの電気発生部と、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、燃料電池システムが提供される。

20

【発明の効果】

【0027】

本発明によるカソード電極用触媒は、粒径が 6 nm 以下で従来の触媒に比べて小さく、小さいので反応面積を向上させることができる。また、非晶質触媒であって、結晶質触媒より多くの欠陥サイト (defect site) を提供し、この欠陥サイトが触媒活性サイトとして作用するので、本発明の非晶質 Ru - Se 触媒は、結晶質 Ru - Se 触媒に比べて触媒の活性がより優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

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。

30

【0029】

本発明は、燃料電池のカソード電極に使用される触媒のうちで、白金系触媒に代替される研究が行われている Ru 含有触媒に関するものである。このような Ru 含有触媒は、触媒の活性が優れていて、酸素の還元反応に対する安定性が優れている長所がある。

【0030】

本発明のカソード電極用触媒は、Ru 及び Se を含む Ru - Se 触媒である。前記触媒は、粒子の平均の大きさ (例えば、粒子の平均粒径) が 6 nm 以下であり、非晶質触媒である。Ru - Se 触媒は、燃料、特に炭化水素燃料の酸化反応に対して反応性がないため、他の白金系触媒に比べてカソード触媒として活性及び選択性が非常に優れている。非晶質触媒は、結晶質触媒より多くの欠陥サイト (defect site) を提供し、この欠陥サイトが触媒の活性点として作用するので、本発明の非晶質 Ru - Se 触媒は、結晶質 Ru - Se 触媒に比べて触媒の活性がより優れている。

40

【0031】

また、本発明のカソード電極用触媒は、粒子の平均の大きさが 6 nm 以下、好ましくは 3～5 nm であって、従来の白金系触媒や結晶性 Ru - Se 触媒より粒径が非常に小さい。したがって、触媒の活性表面積を増加させることができるので、触媒の活性を向上させることができる。

【0032】

50

本発明のカソード電極用触媒は、CuK α 線を利用したX線回折パターンにおいて、ルテニウムピーク強度に対するカーボンピーク強度の比である $I_{\text{carbon peak}} / I_{\text{ruthenium peak}}$ が 0.4 ~ 1.5 であるのが好ましい。ここで、カーボンはカーボンブラックを意味する。ピーク強度の比が 0.4 未満である場合には、非晶質の性質が大きくなりすぎて、安定性が低く、1.5 より大きい場合には、結晶化度が増加しすぎて、触媒の活性が低下するので好ましくない。

【0033】

本発明のカソード電極用触媒は、Ru100質量部に対してSeを3~20質量部含むことが好ましい。Seの含有量が3質量部未満である場合には、触媒の活性が低下して、燃料、特にメタノールのような炭化水素燃料に対する抵抗性が減少するので好ましくない。また、Seの含有量が20質量部を超える場合には、Ruの上の活性点が減少するので好ましくない。

10

【0034】

本発明のカソード電極用触媒は、担体に担持させて使用することもでき、担体に担持させないブラック(black)タイプで使用することもできる。前記担体としては、活性炭素、デンカブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛のような炭素を使用することができる。このように担体に担持させて使用する場合、Ruの重量は触媒の重量全体に対して10~90質量%であるのが好ましい。Ruの重量が10質量%未満である場合には、触媒活性金属が不足し、90質量%を超える場合には、電気伝導性が不足するので好ましくない。担体に担持させる場合にも、Seの重量は、Ru100質量部に対して3~20質量部であるのが好ましい。

20

【0035】

本発明の燃料電池のカソード電極用触媒は、下記のような方法で製造される。

【0036】

まず、ルテニウム水溶性前駆体(ruthenium water soluble precursor)を溶媒に添加する。前記ルテニウム水溶性前駆体としては、RuCl₃水和物、ルテニウムアセチルアセトネート(Ru(C₅H₇O₂)₃)、またはルテニウムカルボニル(Ru₃(CO)₁₂)を使用することができ、前記溶媒としては、水、アセトン、またはメタノールまたはエタノールのようなアルコールを使用することができる。

30

【0037】

この段階で、担体をさらに使用すると、担体に担持された触媒を製造することができる。このとき、担体としては、前記担体のいずれも使用することができる。

【0038】

次に、前記混合物を乾燥する。この乾燥段階は、1次乾燥した後、1次乾燥生成物を真空状態で2次乾燥する段階で行うのが好ましい。

【0039】

前記1次乾燥温度は、70~90℃が適当であり、前記1次乾燥時間は、2~30時間が適当である。また、前記2次乾燥段階は、1次乾燥生成物を真空状態で4~9時間放置して行うのが好ましい。この時、放置温度、つまり2次乾燥温度は、ルテニウム水溶性前駆体が分解されるのに適する温度が適当であり、例えば、RuCl₃水和物を使用する場合、140℃以上、好ましくは約200℃に調節する。

40

【0040】

次に、製造された混合物を1次熱処理する。前記1次熱処理段階は、100~450℃で行うのが好ましい。また、熱処理段階は、還元ガス雰囲気下で行うのが好ましい。前記還元ガス雰囲気としては、H₂、またはH₂及びN₂の混合ガス雰囲気がある。H₂及びN₂の混合ガスを使用する場合、その混合比率は、1:0.01~3の体積比が適当であり、1:0.75~3体積比とするのが好ましい。

【0041】

そして、1次熱処理生成物にSe水溶性化合物を含むSe液を添加する。このSe水溶

50

性化合物としては、セレンウム酸 (S e l e n o u s a c i d 、 H_2SeO_3) を使用することができ、前記 S e 液の溶媒としては、アセトン、メタノールまたはエタノールのようなアルコール、または水を使用することができる。

【 0 0 4 2 】

次に、前記混合物を再び乾燥する。この乾燥段階は、3次乾燥した後、3次乾燥生成物を真空状態で4次乾燥する段階で行うのが好ましい。前記3次乾燥温度は、70 ~ 90 が適当であり、前記3次乾燥時間は、2 ~ 30時間が適当である。また、前記4次乾燥段階は、前記3次乾燥生成物を真空状態で4 ~ 9時間放置して行うのが好ましい。この時、放置温度、つまり4次乾燥温度は、ルテニウム水溶性前駆体が分解されるのに適する温度が適当であり、例えば、 $RuCl_3$ 水和物を使用する場合、140 以上、好ましくは約200 に調節する。

10

【 0 0 4 3 】

そして、前記混合物を2次熱処理して、触媒を製造する。前記2次熱処理段階は、100 ~ 450 で行うのが好ましい。また、熱処理段階は、還元ガス雰囲気で行うのが好ましい。前記還元ガス雰囲気としては、 H_2 、または H_2 及び N_2 の混合ガス雰囲気がある。 H_2 及び N_2 の混合ガスを使用する場合、その混合比率は、1 ~ 0.25 : 0 ~ 0.75 の体積比が適当である。

【 0 0 4 4 】

本発明の触媒は、カソード電極に使用され、燃料電池のアノード電極には、従来の白金系触媒が使用される。つまり、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、及び白金 - M合金 (Mは、Ga、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Mo、W、及びRhからなる群より選択される1種以上の遷移金属) からなる群より選択される1種以上の金属触媒をアノード電極に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種以上を使用することができる。

20

【 0 0 4 5 】

また、このような金属触媒は、担体に担持させない金属触媒であるブラック (b l a c k) タイプで使用することもでき、担体に担持させて使用することもできる。この担体としては、活性炭素、デンカブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛のような炭素を使用することができ、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、一般には、炭素が幅広く使用されている。

30

【 0 0 4 6 】

また、カソード電極及びアノード電極の触媒は、全て電極基材に形成されている。前記電極基材は、電極を支持する役割を果たし、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が容易に接近することができるようにする役割を果たす。前記電極基材としては、導電性基材を使用することができ、その代表的な例としては、カーボン紙 (c a r b o n p a p e r)、カーボン布 (c a r b o n c l o t h)、カーボンフェルト (c a r b o n f e l t)、または金属布 (繊維状態の金属布で形成された多孔性フィルム、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 (m e t a l l i z e d p o l y m e r f i b e r)) を使用することができるが、これらに限定されない。

40

【 0 0 4 7 】

また、前記電極基材は、フッ素系樹脂に撥水処理を行ったものを使用するのが、燃料電池の駆動時に発生する水によって反応物の拡散効率が低下するのを防止することができるので、好ましい。前記フッ素系樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化エチレンプロピレン (F l u o r i n a t e d e t h y l e n e p r o p y l e n e)、ポリクロロトリフルオロエチレン (p o l y c h l o r o t r i

50

fluoroethylene)、フッ化エチレンポリマーなどを使用することができる。

【0048】

また、反応物の拡散効率を向上させるために、電極基材上に微細気孔層(microporous layer)をさらに含むこともできる。この微細気孔層は、一般に、粒径が小さい導電性粉末、例えば炭素粉末、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、活性炭素、カーボンファイバー、フラーレン(fullerene)、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(carbon nano-horn)、またはカーボンナノリング(carbon nanoring)を含むことができる。

10

【0049】

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、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテル、ポリパーフルオロスルホンフルオリド、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が好ましく使用される。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く使用される。

20

【0050】

コーティング方法は、組成物の粘性によっ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が使用されるが、これらに限定されない。

【0051】

また、本発明のカソード電極、及び前記構造からなるアノード電極を含む燃料電池用膜-電極接合体は、前記カソード電極及びアノード電極の間に位置する高分子電解質膜を含む。このような構造からなる本発明の膜-電極接合体20を図1に概略的に示した。図1で、図面符号21はカソード電極を示し、図面符号22はアノード電極を示し、図面符号25は高分子電解質膜を示す。

30

【0052】

前記高分子電解質膜は、電極の触媒層で生成された水素イオンをカソード電極の触媒層に移動させるイオン交換の機能を有するものであって、一般的に燃料電池で高分子電解質膜に使用され、水素イオン伝導性を有する高分子樹脂で製造されたものはいずれで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、ホスホニン酸基、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含む高分子樹脂がある。

【0053】

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ィド系高分子、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から選択される1種以上を含むことができ、より好ましくは、ポリ(パーフルオロスルホン酸)、ポリ(パー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及びフルオロビニルエーテルの共重合体、脱フッ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(poly(2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole)、またはポリ(2,5-ベンズイミダゾール)から選択される1種以上がある。一般に、前記高分子電解質膜は、厚さが10~200μmである。前記構造からなる膜-電極接合体を含む本発明の燃料電池システムは、少なくとも一つの電気発生部、燃料供給部、及

40

50

び酸化剤供給部を含む。

【0054】

前記燃料電池システムは、高分子電解質型燃料電池、直接酸化型燃料電池、混合注入型燃料電池などをはじめとする全ての燃料電池システムとすることができる。前記混合注入型燃料電池とは、アノード電極には燃料の酸化反応だけに選択的に作用する触媒を使用し、カソード電極には酸化剤の還元反応だけに選択的に作用する触媒を使用して、燃料及び酸化剤を混合してアノード及びカソード電極に注入し、アノード電極では燃料の酸化反応だけが起り、カソード電極では酸化剤の還元反応だけが起こるようにする電池である。

【0055】

前記電気発生部は、膜 - 電極接合体、及びセパレータ（二極式プレートともいう）を含み、燃料の酸化反応及び酸化剤の還元反応によって電気を発生させる役割を果たす。 10

【0056】

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。本発明で、燃料としては、気体または液体状態の水素または炭化水素燃料を含む。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。

【0057】

次に、本発明の燃料電池システムの概略的な構造を図2に示し、これを参照してより詳細に説明する。図2には、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燃料電池システムの構造を示したが、本発明の燃料電池システムは、このような構造に限定されず、ポンプを使用せずに拡散方式を利用する燃料電池システムの構造も可能である。 20

【0058】

本発明の燃料電池システム100は、燃料の酸化反応及び酸化剤の還元反応によって電気エネルギーを発生させる少なくとも一つの電気発生部19、前記燃料を供給する燃料供給部1、酸化剤を前記電気発生部19に供給する酸化剤供給部5を含んで構成される。

【0059】

また、前記燃料を供給する燃料供給部1は、燃料を保存する燃料タンク9、燃料タンク9に連結設置される燃料ポンプ15を含むことができる。前記燃料ポンプ15は、所定のポンピング力によって燃料タンク9に保存された燃料を排出させる役割を果たす。 30

【0060】

前記電気発生部19に酸化剤を供給する酸化剤供給部5は、所定のポンピング力によって酸化剤を吸入する少なくとも一つの酸化剤ポンプ13を含む。

【0061】

前記電気発生部19は、燃料及び酸化剤を酸化及び還元反応させる膜 - 電極接合体20、この膜 - 電極接合体の両側に位置して燃料及び酸化剤を供給するためのセパレータ18、18'からなり、このような電気発生部19が少なくとも一つ集まってスタック7を構成する。

【実施例】

【0062】

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すぎず、本発明は下記の実施例に限定されない。 40

【0063】

（実施例1）

1gのRuCl₃水和物を2mlのアセトンに溶解した。この溶液に、1gのカーボン担体を添加し、この混合物を70℃で常圧で24時間、そして再び140℃で真空で4時間乾燥した。乾燥された試料をH₂及びN₂混合ガス雰囲気（1：1体積比）下で300℃で4時間熱処理して、カーボンに担持されたRu/Cを製造した。

【0064】

次に、0.075gのH₂SeO₃を3mlのアセトンに溶解し、この溶液を前記製造 50

された Ru / C に担持した後、製造された生成物を 70 で常圧で 24 時間、そして 140 で真空で 4 時間乾燥した。乾燥された試料を H₂ 及び N₂ 混合ガス雰囲気 (1 : 1 体積比) 下で 300 で 4 時間熱処理して、燃料電池のカソード電極用触媒を製造した。

【0065】

(実施例 2)

0.075 g の H₂ SeO₃ の代わりに 0.03 g の H₂ SeO₃ を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施して、カソード電極用触媒を製造した。

【0066】

(実施例 3)

1 g の RuCl₃ 水和物の代わりに 5.4 g の RuCl₃ 水和物を使用し、0.075 g の H₂ SeO₃ の代わりに 0.375 g の H₂ SeO₃ を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施して、カソード電極用触媒を製造した。

【0067】

(実施例 4)

1 g の RuCl₃ 水和物の代わりに 0.74 g の RuCl₃ 水和物を使用し、0.075 g の H₂ SeO₃ の代わりに 0.06 g の H₂ SeO₃ を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施して、カソード電極用触媒を製造した。

【0068】

(実施例 5)

0.6 g のルテニウムカルボニルを 150 ml のベンゼンに溶解した。この溶液に、1 g のカーボン担体を添加し、この混合物を 120 で還流しながら 24 時間攪拌した後、ろ過した。製造されたる過生成物を蒸留水で洗浄した後、80 で 12 時間乾燥した。水素雰囲気下で 250 で 3 時間熱処理して、カーボンに担持されたルテニウムである Ru / C を製造した。

【0069】

次に、0.075 g の H₂ SeO₃ を 3 ml のアセトンに溶解し、この溶液を前記製造された Ru / C に担持した後、製造された生成物を 70 で常圧で 24 時間、そして 140 で真空で 4 時間乾燥した。乾燥された試料を H₂ 及び N₂ 混合ガス雰囲気 (1 : 1 体積比) 下で 300 で 4 時間熱処理して、カソード電極用触媒を製造した。

【0070】

(実施例 6)

0.6 g のルテニウムカルボニルの代わりに 1.0 g のルテニウムアセチルアセトネートを使用したことを除いては、前記実施例 5 と同様に実施して、カソード電極用触媒を製造した。

【0071】

(実施例 7)

0.075 g の H₂ SeO₃ の代わりに 0.06 g の H₂ SeO₃ を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施して、カソード電極用触媒を製造した。

【0072】

(実施例 8)

0.075 g の H₂ SeO₃ の代わりに 1.0 g の H₂ SeO₃ を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施して、カソード電極用触媒を製造した。

【0073】

(実施例 9)

1 g の RuCl₃ 水和物の代わりに 0.074 g の RuCl₃ 水和物を使用し、0.075 g の H₂ SeO₃ の代わりに 0.0075 g の H₂ SeO₃ を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施して、カソード電極用触媒を製造した。

【0074】

(実施例 10)

1 g の RuCl₃ 水和物の代わりに 97 g の RuCl₃ 水和物を使用し、0.075 g

の H_2SeO_3 の代わりに 7.2 g の H_2SeO_3 を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施して、カソード電極用触媒を製造した。

【0075】

(比較例 1)

0.06 g の Se 粉末をキシレン 200 ml に溶解させた後、常温で冷却した。前記溶液を窒素でバブリングしながら $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 2.11 g とケッチェンブラック 1 g を添加した。この溶液を 135°C で 24 時間還流した後、ろ過して黒色の粉末を得た。その後、一晚の間 80°C で乾燥した後、水素下 300°C で熱処理して、燃料電池のカソード電極用触媒を製造した。

【0076】

前記実施例 1 及び 2 により製造されたカソード電極用触媒の TEM 写真を図 3 及び図 4 に各々示した。図 3 及び図 4 で最も濃く示された部分が Ru-Se である。図 3 及び図 4 で、スケールバーが 10 nm を示すので、実施例 1 及び 2 により製造された触媒は、粒子の平均の大きさが $2\sim4\text{ nm}$ であることが分かる。実施例 3 から実施例 10 の触媒の平均粒径も $3\text{ nm}\sim6\text{ nm}$ を示した。これに比べて、比較例 1 の触媒は 10 nm を示した。

【0077】

前記実施例 1 及び実施例 2、及び実施例 7 により製造された粉末状態の触媒の X 線回折ピークを測定し、その結果を図 5～図 7 に各々示した。X 線回折ピークは、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を利用して、 0.05 deg/sec のスキャン速度で測定した。図 5～図 7 に示したように、実施例 1 及び実施例 2 の触媒の X 線回折ピークが、実施例 7 に比べて鋭くなく多少ゆるやかに現れ、ピークの大きさも小さく現れた。結果的に、実施例 1 及び実施例 2 の触媒が、実施例 7 に比べて非晶質の性質が大きいことが分かる。

【0078】

実施例 1 及び 2、実施例 7 の X 線回折ピークから、カーボンピーク及びルテニウムピークの相対的な大きさを計算して、表 1 に示した。 $I_{\text{carbon peak}}/I_{\text{ruthenium peak}}$ 値が大きいほど、非晶質ルテニウムを多く含んでいる。したがって、下記の表 1 に示した結果から、実施例 1 及び 2 のカソード電極用触媒が、実施例 7 に比べて非晶質ルテニウムを多く含んでいることが分かる。

【0079】

【表 1】

$I_{\text{carbon peak}}/I_{\text{ruthenium peak}}$	
実施例 2	1.01
実施例 1	0.56
実施例 7	0.35

【0080】

前記実施例 1 及び 2、実施例 7 及び 8 により製造された触媒の活性を RDE (Rotating Disk Electrode) で測定した。RDE 測定で、参照電極 (reference electrode) には Ag/AgCl 、対極 (counter electrode) には Pt を使用し、酸素を飽和させた 0.5 M の硫酸溶液を使用し、スキャン速度 (scan rate) は 10 mV/s 、回転速度 (rotating speed) は 2000 rpm で測定した。その結果を図 8～図 10 に各々示した。

【0081】

実施例 1 及び実施例 2、実施例 7 及び 8 の触媒の活性の結果を示した図 8 のように、実施例 1 及び 2 の非晶質触媒が、実施例 7 及び 8 の結晶質触媒に比べて触媒の活性が優れていることが分かる。

【0082】

また、実施例 3 及び 4、及び実施例 9 及び 10 の触媒の活性の結果を示した図 9 のよう

10

20

30

40

50

に、実施例 3 及び 4 が、実施例 9 及び 10 に比べて触媒の活性が優れていることが分かる。

【0083】

また、実施例 1、5、及び 6 の触媒の活性の結果を示した図 10 のように、触媒前駆体を変更することによって、触媒の活性が多少変化することが分かる。

【0084】

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。

10

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図 1】本発明の燃料電池用膜 - 電極接合体を概略的に示した図面である。

【図 2】本発明の燃料電池システムの構造を概略的に示した図面である。

【図 3】本発明の実施例 1 により製造されたカソード触媒の TEM 写真である。

【図 4】本発明の実施例 2 により製造されたカソード触媒の TEM 写真である。

【図 5】本発明の実施例 1 により製造されたカソード触媒の X 線回折ピークを示すグラフである。

【図 6】本発明の実施例 2 により製造されたカソード触媒の X 線回折ピークを示すグラフである。

20

【図 7】実施例 7 により製造されたカソード触媒の X 線回折ピークを示すグラフである。

【図 8】本発明の実施例 1 及び 2、実施例 7 及び 8 により製造されたカソード触媒を利用した燃料電池の、RDE (Rotating Disk Electrode) を利用して測定した触媒の活性の結果を示すグラフである。

【図 9】本発明の実施例 3 及び 4、及び実施例 9 及び 10 により製造されたカソード触媒を利用した燃料電池の、RDE (Rotating Disk Electrode) を利用して測定した触媒の活性の結果を示すグラフである。

【図 10】本発明の実施例 1、5、及び 6 により製造されたカソード触媒を利用した燃料電池の、RDE (Rotating Disk Electrode) を利用して測定した触媒の活性の結果を示すグラフである。

30

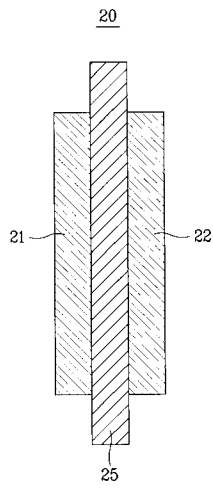
【符号の説明】

【0086】

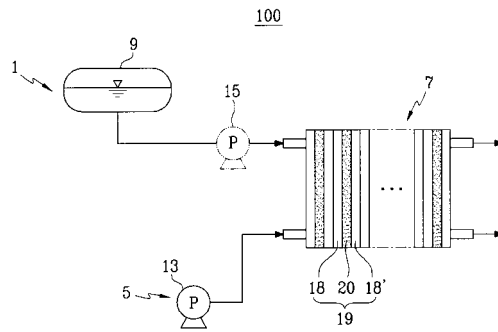
- 1 燃料供給部
- 5 酸化剤供給部
- 7 スタック
- 9 燃料タンク
- 13 酸化剤ポンプ
- 15 燃料ポンプ
- 18、18' セパレータ
- 19 電気発生部
- 20 膜 - 電極接合体
- 21 カソード電極
- 22 アノード電極
- 25 高分子電解質膜

40

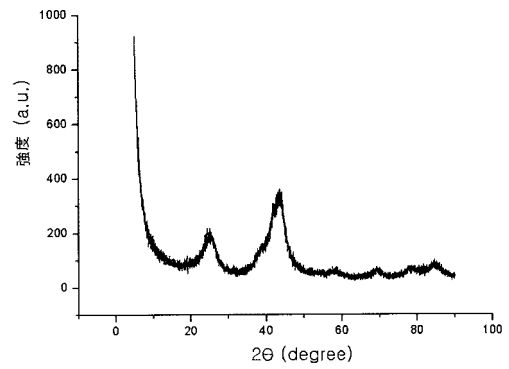
【図 1】



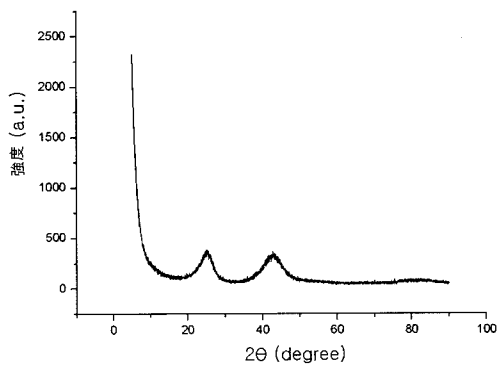
【図 2】



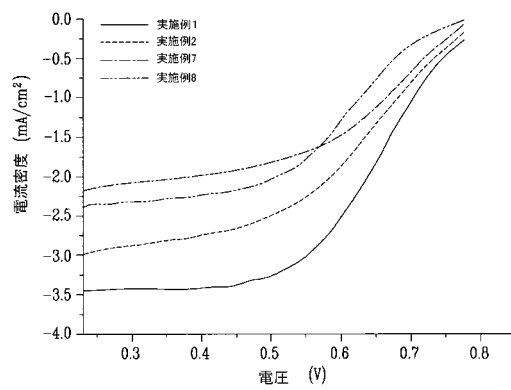
【図 5】



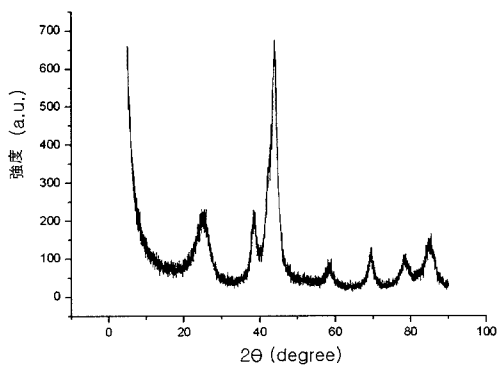
【図 6】



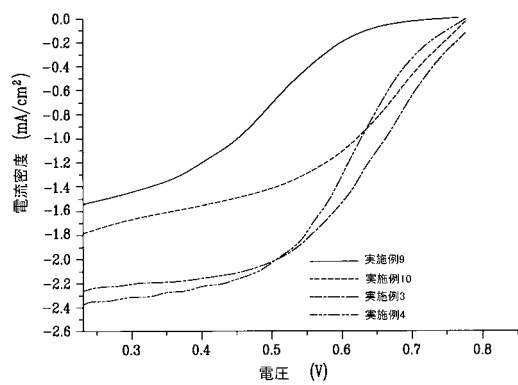
【図 8】



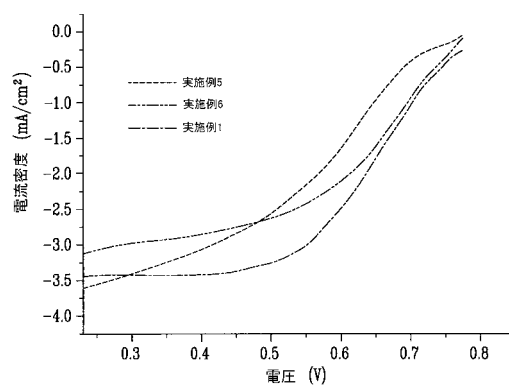
【図 7】



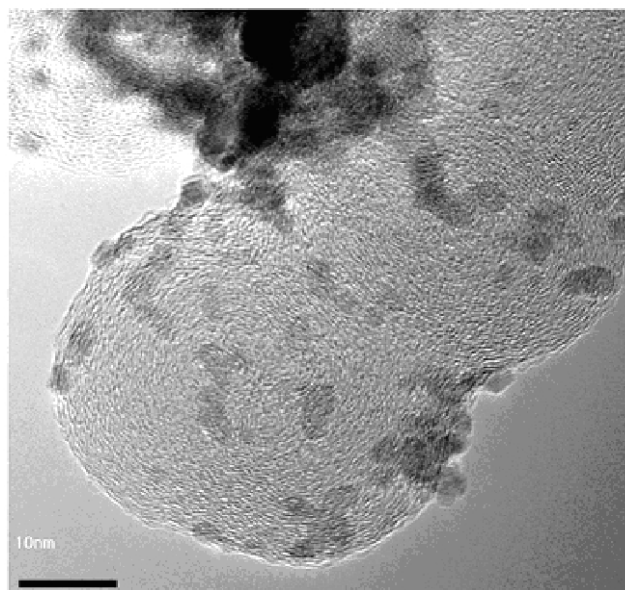
【図 9】



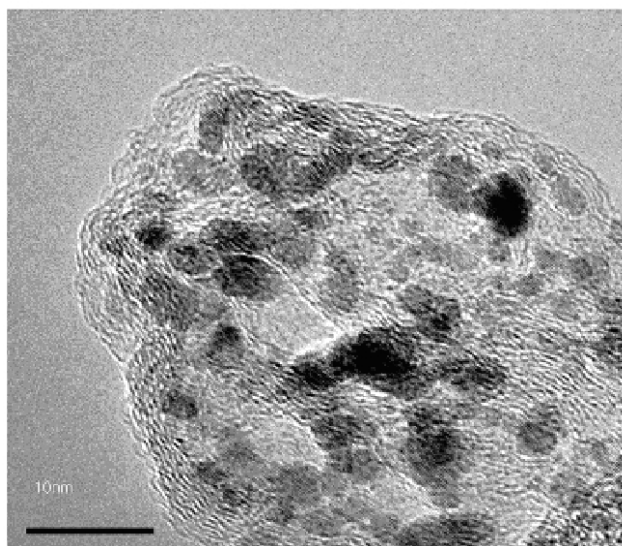
【図 10】



【図 3】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 権 鎬眞

大韓民国京畿道水原市霊通区▲シン▼洞 5 7 5 番地

(72)発明者 李 時賢

大韓民国京畿道水原市霊通区▲シン▼洞 5 7 5 番地

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS03 BB01 BB06 BB12 BB17 DD06 DD08 EE02 EE03
EE04 EE05 EE06 EE07 EE08 EE10 EE11 EE12 EE17 EE18
EE19 HH01 HH05 HH08 HH09 HH10
5H026 AA06 BB01 BB03 CX04 EE02 EE05 EE08 EE11 EE18 HH01
HH05 HH08 HH09 HH10