

(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2012-143753

(P2012-143753A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012. 8. 2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/656 (2006.01)	B O 1 J 23/64 1 O 4 M	4 G 1 6 9
B O 1 J 23/652 (2006.01)	B O 1 J 23/64 1 O 3 M	5 H O 1 8
B O 1 J 23/648 (2006.01)	B O 1 J 23/64 1 O 2 M	5 H O 2 6
B O 1 J 23/62 (2006.01)	B O 1 J 23/62 M	5 H O 3 2
B O 1 J 23/63 (2006.01)	B O 1 J 23/56 3 O 1 M	
審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-4962 (P2012-4962)
 (22) 出願日 平成24年1月13日 (2012. 1. 13)
 (31) 優先権主張番号 10-2011-0003551
 (32) 優先日 平成23年1月13日 (2011. 1. 13)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 390019839
 三星電子株式会社
 Samsung Electronics
 Co., Ltd.
 大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129
 129, Samsung-ro, Yeon
 gtong-gu, Suwon-si, G
 yeonggi-do, Republic
 of Korea
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

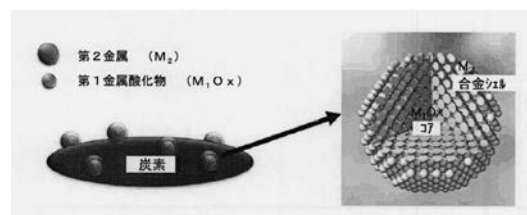
(54) 【発明の名称】 活性粒子含有触媒、その製造方法、該触媒を含んだ燃料電池、該活性粒子を含有するリチウム空気電池用電極、及び該電極を含んだリチウム空気電池

(57) 【要約】

【課題】活性粒子含有触媒、その製造方法、該触媒を含んだ燃料電池、該活性粒子を含有するリチウム空気電池用電極、及び該電極を含んだリチウム空気電池を提供する。

【解決手段】第1金属酸化物を含むコアと、第1金属酸化物の還元生成物と第2金属との合金を含むシェルと、を含有する活性粒子を有する触媒、その製造方法及びこれを含んだ燃料電池を提供する。前記活性粒子は、シェル上部に、第2金属を含む第2金属層をさらに含有することを特徴とし、前記第1金属は、3ないし8族金属、10ないし14族金属及び16族金属のうちから選択された一つ以上であることを特徴とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 金属酸化物を含むコアと、
前記第 1 金属酸化物の還元生成物と第 2 金属との合金を含むシェルと、を含有する活性粒子を含む触媒。

【請求項 2】

前記活性粒子は、シェル上部に、第 2 金属を含む第 2 金属層をさらに含有することを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

前記第 1 金属が、
3 ないし 8 族金属、10 ないし 14 族金属及び 16 族金属のうちから選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 4】

前記第 2 金属が、
8 ないし 11 族金属のうちから選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 5】

前記第 1 金属が、
Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、Mn、Sn、In、Ce、La、Cr、Zn、Fe、Co、Ni、Cu、Te 及び Y からなる群から選択された一つ以上を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 6】

前記第 2 金属が、
Pt、Pd、Ru、Ir、Au 及び Ag からなる群から選択された一つ以上を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 7】

前記第 2 金属またはその合金は、
Pt 合金、Pd 合金または PdIr 合金であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 8】

前記第 1 金属がチタン (Ti) であり、
前記第 2 金属が白金 (Pt) であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 9】

前記第 1 金属がチタン (Ti) またはセリウム (Ce) であり、
前記第 2 金属がパラジウムイリジウム合金であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 10】

前記第 1 金属が、チタン (Ti)、セリウム (Ce)、タンタル (Ta)、モリブデン (Mo)、スズ (Sn)、タングステン (W)、インジウム (In)、またはマンガン (Mn) であり、
前記第 2 金属が、パラジウム (Pd) であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 11】

前記触媒が、
チタン酸化物 (TiO_{2-y} 、 $0 < y < 2$) と Pd_5Ir との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；
セリウム酸化物 (CeO_{2-y} 、 $0 < y < 2$) と Pd_5Ir との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；
タンタル酸化物 ($TaO_{2.5-y}$ 、 $0 < y < 2.5$) と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；

10

20

30

40

50

モリブデン酸化物 (MoO_3) からなるコアと、前記モリブデン酸化物の還元生成物 (MoO_{3-y} 、 $0 < y < 3$) と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；

スズ酸化物 (SnO_2) からなるコアと、前記スズ酸化物の還元生成物 (SnO_{2-y} 、 $0 < y < 2$) と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；

セリウム酸化物 (CeO_2) からなるコアと、前記セリウム酸化物の還元生成物 (CeO_{2-y} 、 $0 < y < 2$) と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；

チタン酸化物 (TiO_2) からなるコアと、前記チタン酸化物の還元生成物 (TiO_{2-y} 、 $0 < y < 2$) と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；

タングステン酸化物 (WO_2) からなるコアと、前記タングステン酸化物の還元生成物 (WO_{2-y} 、 $0 < y < 2$) と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；

インジウム酸化物 ($\text{InO}_{1.5}$) からなるコアと、前記インジウム酸化物の還元生成物 ($\text{InO}_{1.5-y}$ 、 $0 < y < 1.5$) と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；

チタン酸化物 (TiO_2) からなるコアと、前記チタン酸化物の還元生成物 (TiO_{2-y} 、 $0 < y < 2$) と Pt の合金からなるシェルと、を含む活性粒子；または

マンガン酸化物 (MnO_2) からなるコアと、前記マンガン酸化物の還元生成物 (MnO_{2-y} 、 $0 < y < 2$) と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子

を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 1 2】

前記活性粒子が、それ自体が担持される炭素系担体をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 1 3】

第 1 金属酸化物と、第 2 金属前駆体または第 2 金属粒子とを混合し、混合物を得る段階と、

前記混合物を 400 以上で還元熱処理する段階と、

を含む、請求項 1 ないし請求項 1 2 のうち、いずれか 1 項に記載の触媒の製造方法。

【請求項 1 4】

前記第 1 金属酸化物が、

第 1 金属前駆体及び溶媒を混合し、混合物を得る段階と、

前記混合物を乾燥させて酸化熱処理する段階と、

を含む製造工程によって得られることを特徴とする請求項 1 3 に記載の触媒の製造方法。

【請求項 1 5】

前記第 1 金属前駆体と溶媒との混合時、炭素系担体がさらに付加されることを特徴とする請求項 1 4 に記載の触媒の製造方法。

【請求項 1 6】

前記酸化熱処理が、

300 未満で実施されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の触媒の製造方法。

【請求項 1 7】

前記第 1 金属酸化物に第 2 金属前駆体または第 2 金属粒子を混合する段階が、

還元剤の存在下で実施し、前記第 1 金属酸化物に、第 2 金属前駆体または第 2 金属粒子を分散させることを特徴とする請求項 1 3 に記載の触媒の製造方法。

【請求項 1 8】

前記還元熱処理する段階が、

400 ないし 900 で実施されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の触媒の製造方法。

【請求項 1 9】

カソードと、アノードと、前記カソードとアノードとの間に介在された電解質膜と、を含み、

前記カソードまたはアノードのうち少なくとも一つが、

請求項 1 ないし請求項 1 2 のうち、いずれか 1 項に記載の触媒を含む燃料電池。

【請求項 20】

第1金属酸化物を含むコアと、
第1金属酸化物の還元生成物と第2金属との合金を含むシェルと、を含有する活性粒子を含むリチウム空気電池用電極。

【請求項 21】

炭素系材料をさらに含むことを特徴とする請求項20に記載のリチウム空気電池用電極。

【請求項 22】

請求項21に記載の電極を含むことを特徴とするリチウム空気電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性粒子含有触媒、その製造方法、該触媒を含んだ燃料電池、該活性粒子を含有するリチウム空気電池用電極、及び該電極を含んだリチウム空気電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池(fuel cell)は、水素と酸素と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型電池であり、一般バッテリーとは異なり、外部から水素と酸素とが供給される限り、続けて電気を生産することができ、さまざまな段階を経る間に効率の損失が発生する既存の発電方式とは異なり、すぐに電気を作ることができ、内燃機関より効率が2倍ほど高い。

20

【0003】

燃料電池は、使われる電解質及び使われる燃料の種類によって、高分子電解質型燃料電池(P E M F C : polymer electrolyte membrane fuel cell)、直接メタノール燃料電池(D M F C : direct methanol fuel cell)、リン酸型燃料電池(P A F C : phosphoric acid fuel cell)、熔融炭酸塩燃料電池(M C F C : molten carbonate fuel cell)、固体酸化物燃料電池(S O F C : solid oxide fuel cell)などに分類される。

【0004】

高分子電解質型燃料電池(P E M F C)または直接メタノール燃料電池(D M F C)は、水素またはメタノールと、酸素との電気化学的反応から、直流の電気を生産する電力生産システムであり、反応液体/ガスが供給されるアノードとカソードとがあり、その間にプロトン伝導膜が介在された、膜・電極接合体(M E A : membrane-electrode assembly)から構成される。

30

【0005】

アノードでは、触媒が水素やメタノールを酸化してプロトンを形成し、これらがプロトン伝導膜を通過した後、カソードで触媒によって酸素と反応し、電気を生産する。このような構造の燃料電池では、触媒の役割が非常に重要である。

【0006】

現在、P E M F Cの場合には、無定形炭素担体にP t粒子を分散させたものを、アノード及びカソードの両極いずれにも使用しており、D M F Cの場合は、アノードには、P t R u、カソードには、P tを金属粒子自体として使用するか、あるいは無定形炭素担体に分散されているものを使用している。

40

【0007】

触媒は、全体の燃料電池生産コストにおいて、多くの部分を占めており、燃料電池の量産及び商業化に非常に重要な影響を及ぼす。従って、少量を使用しつつ、高い活性を出す触媒の開発の必要性がだんだんと高まっている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、活性が改善された活性粒子含有触媒、その製造方法、前記触媒を含んだ燃料

50

電池、前記活性粒子を含むリチウム空気電池用電極及び前記電極を含んだリチウム空気電池を提供するところにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一側面によると、第1金属酸化物を含むコア；第1金属酸化物の還元生成物と第2金属との合金を含むシェル；を含有する活性粒子を有する触媒が提供される。

【0010】

本発明の他の側面によると、第1金属酸化物と、第2金属前駆体または第2金属粒子とを混合し、混合物を得る段階と、前記混合物を400以上で還元熱処理する段階と、を含む触媒の製造方法が提供される。

10

【0011】

前記第1金属酸化物は、第1金属前駆体及び溶媒を混合し、混合物を得る段階と、前記混合物を乾燥させて酸化熱処理する段階と、を含んで製造されてもよい。

【0012】

前記第1金属前駆体と溶媒との混合時、炭素系担体がさらに付加されてもよい。

【0013】

本発明のさらに他の側面によると、カソードと、アノードと、前記カソードとアノードとの間に介在された電解質と、を含み、前記カソードまたはアノードのうち少なくとも一つが、前述の触媒を含む燃料電池が提供される。

20

【0014】

さらに他の側面によると、第1金属酸化物を含むコア；第1金属酸化物の還元生成物と第2金属との合金を含むシェル；を含有する活性粒子を含むリチウム空気電池用電極が提供される。

【0015】

さらに他の側面によると、前述の電極を含むリチウム空気電池が提供される。

【発明の効果】

【0016】

本発明の一実施形態による触媒は、酸素還元に対する触媒活性が改善される。かような触媒を利用すれば、酸素還元反応（ORR：oxygen reduction reaction）特性が向上した燃料電池を製造することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】一実施形態による触媒の模式図を示した図面である。

【図2】一実施形態による触媒の製造過程を示した模式図である。

【図3】燃料電池の一実施形態を示す分解斜視図である。

【図4】図3の燃料電池を構成する膜・電極接合体（MEA）の断面模式図である。

【図5A】実施例6によって得た触媒のSTEM-EDX（scanning transmission electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectrometry）分析結果を示したイメージである。

【図5B】実施例6によって得た触媒のSTEM-EDX分析結果を示したグラフである。

40

【図5C】実施例6によって得た触媒のSTEM-EDX分析結果を示したグラフである。

【図5D】実施例6によって得た触媒の透過電子顕微鏡（TEM）分析結果を示したイメージである。

【図6A】実施例6及び比較例4によって得た触媒のX線回折（XRD：X-ray diffraction）分析結果を示したグラフである。

【図6B】実施例6及び比較例4によって得た触媒のX線回折（XRD）分析結果を示したグラフである。

【図6C】実施例11、12及び比較例3によって製造された触媒のXRD分析結果を示

50

したグラフである。

【図 7 A】実施例 6 によって得た触媒の X 線光電子スペクトル (X P S : X - ray photoelectron spectroscopy) 分析結果を示したグラフである。

【図 7 B】実施例 1 3 及び比較例 5 によって製造された触媒の X P S 分析結果を示したグラフである。

【図 7 C】実施例 1 3 によって製造された触媒の E X A F S (extended X - ray absorption fine structure) 分析結果を示したグラフである。

【図 8】製造例 1 及び比較製造例 3 によって製造された電極を採用したハーフセルにおいて、0.1 M H C l O₄ 溶液に酸素を飽和させた後、常温での酸素還元反応 (O R R) 活性を測定した結果を示したグラフである。

10

【図 9】製造例 2 及び比較製造例 1 によって製造された電極を採用したハーフセルにおいて、0.1 M H C l O₄ 溶液に酸素を飽和させた後、常温での O R R 活性を測定した結果を示したグラフである。

【図 1 0】製造例 3 ないし 6 及び比較製造例 2 によって製造された電極を採用したハーフセルにおいて、0.1 M H C l O₄ 溶液に酸素を飽和させた後、常温での O R R 活性を測定した結果を示したグラフである。

【図 1 1】製造例 7 ないし 9 及び比較製造例 2 によって製造された電極を採用したハーフセルにおいて、0.1 M H C l O₄ 溶液に酸素を飽和させた後、常温での O R R 活性を測定した結果を示したグラフである。

【図 1 2】製造例 1 0 並びに比較製造例 4 及び 5 によって製造された電極を採用したハーフセルにおいて、常温での O R R 活性を測定した結果を示したグラフである。

20

【図 1 3】実施例 1 及び比較例 1 によって製造された触媒を利用した燃料電池で、電流密度による電圧変化を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

本発明の望ましい実施例によれば、第 1 金属酸化物を含むコア；第 1 金属酸化物の還元生成物と第 2 金属との合金を含むシェル；を具備するコア・シェル構造の活性粒子を含有する触媒が提供される。

【 0 0 1 9 】

前記第 1 金属 (M₁) は、3 ないし 8 族金属、1 0 ないし 1 4 族金属及び 1 6 族金属のうちから選択された一つ以上である。

30

【 0 0 2 0 】

前記第 1 金属は、T i、Z r、V、N b、T a、M o、W、M n、S n、I n、C e、L a、C r、Z n、F e、C o、N i、C u、T e 及び Y からなる群から選択された一つ以上を含む。

【 0 0 2 1 】

前記第 2 金属 (M₂) は、8 ないし 1 1 族金属のうちから選択された一つ以上である。

【 0 0 2 2 】

前記第 2 金属は、P t、P d、R u、I r、A u 及び A g からなる群から選択された一つ以上を含む。

40

【 0 0 2 3 】

前記第 2 金属は、例えば、P t 合金、P d 合金または P d I r 合金である。

【 0 0 2 4 】

前記 P d I r 合金は、例えば、P d₅ I r 合金などである。

【 0 0 2 5 】

前記第 1 金属酸化物 (M₁ O_x) (M₁ = T i、Z r、V、N b、T a、M o、W、M n、S n、I n、C e、L a、C r、Z n、F e、C o、N i、C u、T e 及び Y のうちから選択された一つ以上であり、1 ≤ x ≤ 3) の還元生成物は、第 1 金属酸化物を還元して得られる生成物 (M₁ O_{x-y}) (M₁ = T i、Z r、V、N b、T a、M o、W、M n、S n、I n、C e、L a、C r、Z n、F e、C o、N i、C u、T e 及び Y のうち

50

から選択された一つ以上であり、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq x - y$ 、 $0 < y \leq 3$ 、例えば、 $0.5 \leq y \leq 3$)である。ここで、 y は、 x と同一であるか、あるいは x に比べてさらに小さい数値範囲を有する。

【0026】

前記第1金属酸化物の還元生成物(M_1O_{x-y})は、 x が 3.0 、且つ y が 3.0 未満である場合、第1金属酸化物の部分的に還元された生成物を示す。

【0027】

前記第1金属酸化物の還元生成物(M_1O_{x-y})は、例えば、 x が 3.0 であり、 y が 3.0 である場合、第1金属酸化物の完全還元された生成物である第1金属(M_1)を示す。

10

【0028】

例えば、前記第1金属酸化物がセリウム酸化物(CeO_2)である場合、第1金属酸化物の還元生成物は、第1金属酸化物の部分的に還元された還元生成物であるセリウム酸化物(CeO_{2-y} 、 $0 < y < 2$)、及び第1金属酸化物の完全還元された生成物であるセリウム酸化物(CeO_{2-y} 、 $y = 2$)、すなわち、セリウム(Ce)を含む。

【0029】

前記触媒は、コア・シェル構造の活性粒子以外に、炭素系担体を更に含むことができる。このように、炭素系担体を更に含む場合、例えば、第1金属酸化物と反応し、第1金属酸化物-炭素複合体を形成することができる。

【0030】

他の一実施形態による触媒は、炭素系担体に担持された前述の第1金属酸化物に第2金属を導入した後、高温での第2金属による第1金属酸化物の表面還元反応を介して、第1金属酸化物の還元生成物と第2金属との強い結合が形成されることによって、触媒の活性が改善される。

20

【0031】

前記触媒で第2金属の含有量は、第1金属酸化物と、第1金属酸化物の還元生成物との総重量100重量部に対して、1ないし70重量部である。

【0032】

図1は、一実施形態による触媒の模式図を示したものであり、この触媒は、炭素系担体に担持された場合である。

30

【0033】

これを参照すれば、一実施形態による触媒は、炭素系担体にコア・シェル構造を有する活性粒子が担持された形態を有する。

【0034】

前記触媒のコアは、第1金属酸化物(M_1O_x)($M_1 = Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Sn, In, Ce, La, Cr, Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Te$ 及び Y のうちから選択された一つ以上であり、 $1 \leq x \leq 3$)からなる。

【0035】

前記コアの外部には、コアの表面に存在する第1金属酸化物の還元生成物(M_1O_{x-y})($M_1 = Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Sn, In, Ce, La, Cr, Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Te$ 及び Y のうちから選択された一つ以上であり、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq x - y$ 、 $0 < y \leq 3$)と、第2金属(M_2)($M_2 = Pt, Pd, Ru, Ir, Au$ 及び Ag のうちから選択された一つ以上である)との合金からなるシェルが形成されている。図1には示されていないが、前記シェルの外面には、第2金属を含む第2金属層がさらに形成されてもよい。

40

【0036】

前記触媒でコア・シェル構造は、STEM-EDX(scanning transmission electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectrometry)を介して確認可能である。

【0037】

前記第2金属層の厚みは、特別に制限されるものではないが、例えば、 0.1 ないし 5

50

nmであってもよい。

【0038】

図2は、一実施形態による触媒の形成過程について、さらに詳細に説明するための図面である。一例として、第1金属酸化物としては、チタン酸化物(TiO_2)を使用し、第2金属としては、白金(Pt)を使用し、炭素系担体としては、カーボンを使用する。

【0039】

図2に図示されているように、 TiO_2 /Pt触媒が、400以上の温度での高温還元過程を経ると、チタン酸化物と白金との強い化学的結合が形成され、白金がチタン酸化物の表面に広く広がっている構造が誘導される。これと共に、部分還元されたチタン酸化物である Ti_4O_7 が白金に電子を供与し、白金の酸素還元反応(ORR: oxygen reduction reaction)活性が増大する。

10

【0040】

一実施形態によれば、コアを構成する第1金属酸化物を製造し、その後、第2金属粒子または第2金属前駆体を担持した後、強い金属-支持体相互作用(strong metal support interaction)及び高温還元工程を適用し、コア・シェル構造の触媒を製造する。

【0041】

前記「強い金属-支持体相互作用」は、第2金属が担持された第1金属酸化物担体を高温で還元処理し、第2金属と第1金属酸化物との間に化学的結合が形成されることによる、第2金属と第1金属酸化物との間の非常に強い相互作用を意味する。

【0042】

前記触媒は、第1金属酸化物の還元生成物と第2金属との強い結合によって活性が改善されるため、この触媒を利用した電極を利用すれば、耐久性及びセル性能が改善された電池を製造することができる。

20

【0043】

前記触媒は、例えば、前記第1金属がチタン(Ti)であり、前記第2金属が白金(Pt)であってもよい。

【0044】

前記触媒は、活性粒子であり、例えば、第1金属がチタン(Ti)またはセリウム(Ce)であり、前記第2金属がパラジウムイリジウム(PdIr)(例: Pd_5Ir)であってもよい。

30

【0045】

前記触媒は、活性粒子であり、第1金属が、チタン(Ti)、セリウム(Ce)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、タングステン(W)、インジウム(In)またはマンガン(Mn)であり、第2金属がパラジウム(Pd)であってもよい。

【0046】

前記触媒は、例えば、チタン酸化物(TiO_2)からなるコアと、前記チタン酸化物の還元生成物(TiO_{2-y} 、 $0 < y < 2$)と Pd_5Ir との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；セリウム酸化物(CeO_2)からなるコアと、前記セリウム酸化物の還元生成物(CeO_{2-y} 、 $0 < y < 2$)と Pd_5Ir との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；タンタル酸化物(TaO_2)からなるコアと、前記タンタル酸化物の還元生成物(TaO_{2-y} 、 $0 < y < 2$)と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；モリブデン酸化物(MoO_3)からなるコアと、前記モリブデン酸化物の還元生成物(MoO_{3-y} 、 $0 < y < 3$)と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；スズ酸化物(SnO_2)からなるコアと、前記スズ酸化物の還元生成物(SnO_{2-y} 、 $0 < y < 2$)と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；セリウム酸化物(CeO_2)からなるコアと、前記セリウム酸化物の還元生成物(CeO_{2-y} 、 $0 < y < 2$)と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；チタン酸化物(TiO_2)からなるコアと、前記チタン酸化物の還元生成物(TiO_{2-y} 、 $0 < y < 2$)と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；タングステン酸化物(WO_2)からなるコアと、前記タングステン酸化物の還元生成物(WO_{2-y} 、 $0 < y < 2$)と Pd との合金からなるシェ

40

50

ルと、を含む活性粒子；インジウム酸化物（ $\text{InO}_{1.5}$ ）からなるコアと、前記インジウム酸化物の還元生成物（ $\text{InO}_{1.5-y}$ 、 $0 < y < 1.5$ ）とPdとの合金からなるシェルと、を含む活性粒子；チタン酸化物（ TiO_2 ）からなるコアと、前記チタン酸化物の還元生成物（ TiO_{2-y} 、 $0 < y < 2$ ）とPtの合金からなるシェルと、を含む活性粒子；またはマンガン酸化物（ MnO_2 ）からなるコアと、前記マンガン酸化物の還元生成物（ MnO_{2-y} 、 $0 < y < 2$ ）とPdとの合金からなるシェルと、を含む活性粒子を含む。

【0047】

前述の触媒で、第2金属（例えば、 Pd_5Ir ）の含有量は、第1金属酸化物（例えば、チタン酸化物（ TiO_2 ））と、第1金属酸化物の還元生成物（例えば、 TiO_{2-y} 、 $0 < y < 2$ ）との総重量100重量部に対して、1ないし70重量部である。例示されていない残りの触媒も、例示された触媒と同じ組成を有する。

10

【0048】

前記触媒は、炭素系担体をさらに含んでもよい。このように、炭素系担体をさらに含む場合、例えば、前記炭素系担体は、前述のチタン酸化物、セリウム酸化物のような第1金属酸化物と反応し、複合体を形成することができる。結果として、前述の触媒は、例えば、チタン酸化物のような第1金属酸化物と炭素系担体とを含む複合体からなるコアと、前記複合体の還元生成物と第2金属との合金からなるシェルと、を含むことができる。

【0049】

前記炭素系担体としては、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイトカーボン、カーボンナノチューブ（carbon nanotube）、バルカンカーボン（Vulcan carbon）及びカーボンファイバ（carbon fiber）などからなる群から選択されてもよい。

20

【0050】

前記炭素系担体の含有量は、触媒の総重量100重量部を基準として、10ないし99.9重量部、例えば、30ないし80重量部である。ここで、炭素系担体の含有量が、前記範囲であるとき、触媒の活性にすぐれる。ここで、触媒の総重量は、活性粒子と炭素系担体との総重量をいう。

【0051】

前記触媒は、燃料電池用電極触媒として有用である。

【0052】

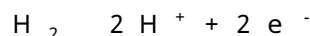
一実施形態による燃料電池は、前記触媒を含む触媒層を具備した電極と、高分子電解質膜とを有している。

30

【0053】

アノードでは、以下の水素酸化反応（HOR：hydrogen oxidation reaction）が起こる。

【0054】



【0055】

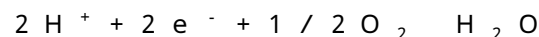
この反応によって生じる H^+ が拡散する。

【0056】

一方、カソードでは、下記のような酸素還元反応（ORR）が起こる。

40

【0057】



【0058】

前記燃料電池用電極触媒で、炭素系担体に担持された活性粒子の粒径は、1ないし20nmである。かような粒径範囲を有する場合、触媒の活性にすぐれるが、前記触媒活性粒子の粒径は、X線回折分析（XRD）を介して定められたものである。

【0059】

一実施形態によれば、前記触媒は、酸素還元反応活性にすぐれる。

【0060】

50

以下、一実施形態による触媒の製造方法について説明する。

【0061】

まず、第2金属前駆体または第2金属粒子を、第1金属酸化物と混合し、混合物を得る。このように得られた混合物を400以上で還元熱処理する過程を経て、触媒が製造される。この過程についてさらに詳細に説明すれば、次の通りである。

【0062】

前記第1金属酸化物は、第1金属前駆体及び溶媒を混合して混合物を得て、前記混合物を乾燥させて熱処理して製造することができる。前記第1金属前駆体及び溶媒の混合時、炭素系担体がさらに付加されてもよい。このように、炭素系担体をさらに付加する場合、前記酸化熱処理過程を経れば、非晶質または低い結晶質の第1金属酸化物 - 炭素系担体複合物質が得られる。

10

【0063】

前記溶媒としては、水、エタノール、メタノール、エチレングリコールなどを使用する。

【0064】

前記溶媒の含有量は、第1金属前駆体100重量部を基準として、100ないし5,000重量部である。ここで、溶媒の含有量が前記範囲であるとき、触媒形成用組成物を構成する各成分が均一に分散されて混合される。

【0065】

前記第1金属前駆体としては、前記第1金属の硝酸塩、塩化物、硫化物、アセテート、アセチルアセトネート、シアン化物、イソプロポキシド、ブトキシドなどを使用する。

20

【0066】

前記炭素系担体の含有量は、第1金属前駆体100重量部を基準として、1ないし1,000重量部である。炭素系担体の含有量が前記範囲であるとき、触媒の活性にすぐれる。

【0067】

前記混合物を乾燥させて酸化熱処理する。

【0068】

前記酸化熱処理は、300未満、例えば、100ないし299で実施される。かような温度範囲で酸化熱処理を実施すれば、第1金属酸化物または第1金属酸化物 - 炭素系担体複合物質が、非晶質または低い結晶性を有する粒子として形成される。かような第1金属酸化物または第1金属酸化物 - 炭素系担体複合物質を利用すれば、触媒の活性がさらに向上する。

30

【0069】

前記第2金属前駆体または第2金属粒子を第1金属酸化物と混合し、混合物を得る過程は、例えば、還元剤の存在下で、第1金属酸化物に前記第2金属前駆体または第2金属粒子を分散させる過程によって実施する。これについてさらに詳細に説明すれば、第2金属粒子を、液相還元法を介して、前記第1金属酸化物または第1金属酸化物 - 炭素系担体複合物質の粒子を得るための酸化熱処理によって得られた生成物に分散させるか、又は第2金属前駆体を、前記酸化熱処理によって得られた生成物に分散させる。

40

【0070】

前記第2金属前駆体としては、パラジウム前駆体、白金前駆体、ルテニウム前駆体、イリジウム前駆体、銀前駆体及び金前駆体のうちから選択された一つ以上を使用する。

【0071】

前記パラジウム前駆体、白金前駆体、ルテニウム前駆体、イリジウム前駆体、銀前駆体または金前駆体としては、パラジウム・白金・ルテニウム・イリジウム・銀または金を含む硝酸塩(nitrate)、塩化物、硫化物、アセテート、アセチルアセトネート、シアン化物などを使用することができる。

【0072】

前記第2金属前駆体の含有量は、第1金属前駆体100重量部を基準として、50ない

50

し 1, 0 0 0 重量部である。第 2 金属前駆体の含有量が前記範囲であるとき、活性が改善された触媒が得られる。

【0073】

前記液相還元法で使われる還元剤としては、 NaBH_4 、ヒドラジン、クエン酸、水素、アスコルビン酸などを使用する。

【0074】

前記還元剤の含有量は、第 2 金属前駆体または第 2 金属粒子の 1 モルを基準として、1 ないし 5 モルを使用する。ここで、還元剤の含有量が前記範囲であるとき、還元反応の反応性にすぐれる。

【0075】

その後、前記過程によって分散された生成物は、400 以上で還元熱処理する過程を経る。

【0076】

前記還元熱処理は、例えば、400 ないし 900、具体的には、400 ないし 800、さらに具体的には、400 ないし 700 の温度で実施される。還元熱処理温度が前記範囲であるとき、活性にすぐれる触媒を得ることができる。

【0077】

前記還元熱処理は、特別に制限されるものではないが、例えば、還元性ガスが供給されたファーンズで熱処理を実施する。前記還元性ガスとしては、例えば、水素ガスが利用される。

【0078】

一実施形態による燃料電池は、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、前記カソード及びアノードのうち少なくとも一つが、前述の触媒を含有している。

【0079】

前記触媒は、炭素系担体を含有する担持触媒でもあり、または炭素系担体を含有しないこともある。

【0080】

前記触媒は、例えば、担持触媒であり、これは、カソードに適用されてもよい。

【0081】

前記燃料電池は、具体的な例を挙げれば、リン酸型燃料電池 (PAFC)、高分子電解質型燃料電池 (PEMFC) または直接メタノール燃料電池 (DMFC) として具現されてもよい。

【0082】

一実施形態による燃料電池は、自動車用 PEMFC でありうる。

【0083】

図 3 は、燃料電池の一実施形態を示す分解斜視図であり、図 4 は、図 3 の燃料電池を構成する膜・電極接合体 (MEA) の断面模式図である。

【0084】

図 3 に示す燃料電池 1 は、2 個の単位セル 11 が、1 対のホルダ 12 に挟持されて構成されている。単位セル 11 は、膜・電極接合体 10 と、膜・電極接合体 10 の厚み方向の両側に配置されたバイポーラ・プレート 20 と、から構成されている。バイポーラ・プレート 20 は、導電性を有した金属、カーボンなどから構成されており、膜・電極接合体 10 にそれぞれ接合することにより、集電体として機能すると同時に、膜・電極接合体 10 の触媒層に対して、酸素及び燃料を供給する。

【0085】

また、図 3 に示す燃料電池 1 は、単位セル 11 の数が 2 つであるが、単位セルの数は、2 個に限定されるものではなく、燃料電池に要求される特性によって、数十ないし数百ほどまで増やすこともできる。

【0086】

10

20

30

40

50

膜・電極接合体 10 は、図 4 に図示されるように、電解質膜 100 と、電解質膜 100 の厚み方向の両側に配置された一実施形態による電極触媒を含む触媒層 110, 110' と、触媒層 110, 110' にそれぞれ積層された第 1 ガス拡散層 121, 121' と、第 1 ガス拡散層 121, 121' にそれぞれ積層された第 2 ガス拡散層 120, 120' と、から構成される。

【0087】

触媒層 110, 110' は、一実施形態による触媒及びバインダが含まれてそれぞれ構成されており、前記触媒の電気化学的な表面積を拡大させることができる物質がさらに含まれてもよい。

【0088】

第 1 ガス拡散層 121, 121' 及び第 2 ガス拡散層 120, 120' は、それぞれ、例えば、カーボンシート、カーボンペーパーなどから形成されており、バイポーラ・プレート 20 を介して供給された酸素及び燃料を、触媒層 110, 110' の全面に拡散させる。

【0089】

この膜・電極接合体 10 を含む燃料電池 1 は、100 ないし 300 の温度で作動し、第 1 触媒層側には、バイポーラ・プレート 20 を介して、燃料として、例えば、水素が供給され、第 2 触媒層側には、バイポーラ・プレート 20 を介して、酸化剤として、例えば、酸素が供給される。そして、第 1 触媒層において、水素が酸化されてプロトンが生じ、このプロトンが電解質膜 100 を伝導して第 2 触媒層に達し、第 2 触媒層において、プロトンと酸素とが電気化学的に反応し、水を生成すると同時に、電気エネルギーを発生させる。また、燃料として供給される水素は、炭化水素またはアルコールの改質によって発生した水素でもよく、また、酸化剤として供給される酸素は、空気に含まれる状態で供給されてもよい。

【0090】

他の側面によると、第 1 金属酸化物を含むコア；第 1 金属酸化物の還元生成物と第 2 金属との合金を含むシェル；を具備するコア・シェル構造の活性粒子を含有するリチウム空気電池用電極、並びにこれを採用したリチウム空気電池が提供される。

【0091】

前記電極は、炭素系材料をさらに含むことができる。前記炭素系材料は、伝導性カーボンであり、例えば、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイトカーボン、カーボンナノチューブ、バルカンカーボン及びカーボンファイバからなる群から選択される。

【0092】

前記活性粒子は、電極活物質として使われる。前記電極活物質は、例えば、カソード活物質である。

【0093】

前記活性粒子で、第 1 金属及び第 2 金属は、前記触媒で記載されたのと同じ、種類及び含有量が使われる。

【0094】

以下、下記実施例を挙げて詳細に説明するが、下記実施例にのみ限定されるものではない。

【0095】

[実施例 1 : 触媒の製造]

チタン (Ti) 前駆体として、チタンテトライソプロポキシド (Ti (OCH(CH₃)₂)₄)_{0.78g} と、炭素系材料であるケッチェンブラック (KB : ketjen black) 1g とをエタノール 100g に分散させ、混合溶液を製造した。

【0096】

前記混合溶液を 60 で減圧蒸留させて乾燥させた後、空气中で 200 に熱処理し、非晶質のチタン酸化物 - 炭素複合体物質を製造した。

10

20

30

40

50

【0097】

次に、パラジウム (Pd) 前駆体として、硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.914 g と、イリジウム前駆体として、ヘキサクロロイリジウム酸六水和物 (hexachloroiridic acid hexahydrate) 0.340 g と、を蒸留水に溶かした混合溶液 300 g に、前記過程によって得たチタン酸化物 - 炭素複合体物質 0.5 g を添加し、10重量% NaOH 溶液で pH が 11 になるように滴定した後、撹拌した。

【0098】

蒸留水 100 g に NaBH_4 1 g を溶かした後、前記混合溶液に添加して撹拌し、 Pd_5Ir 粒子を、チタン酸化物 - 炭素複合体物質上に分散させた後、500℃、水素雰囲気下で熱処理し、チタン酸化物 (TiO_2) からなるコアと、前記チタン酸化物の還元生成物 (TiO_{2-y} 、 $0 < y \leq 2$) と Pd_5Ir との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；及び炭素系担体；を含有する触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量 100 重量部を基準として、40 重量部であった。

10

【0099】

[実施例 2 : 触媒の製造]

セリウム (Ce) 前駆体として、 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.99 g と、炭素系材料であるケッチェンブラック 1 g と、を蒸留水 100 g に分散させ、混合溶液を製造した。

【0100】

前記混合溶液を 60℃ で減圧蒸留させて乾燥させた後、空気中で 200℃ に熱処理し、ナノ粒子のセリウム酸化物 - 炭素複合体物質を製造した。

20

【0101】

チタン酸化物 - 炭素複合体物質の代わりに、セリウム酸化物 - 炭素複合体物質を使用することを除いては、チタン酸化物 - 炭素複合体物質にパラジウム (Pd) とイリジウム (Ir) とを担持する実施例 1 の触媒製造過程と同じ過程を経て、セリウム酸化物 (CeO_2) からなるコアと、前記セリウム酸化物の還元生成物 (CeO_{2-y} 、 $0 < y \leq 2$) と Pd_5Ir との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；及び炭素系担体；を含有する触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量 100 重量部を基準として、40 重量部であった。

【0102】

[実施例 3 : 触媒の製造]

タンタル (Ta) 前駆体として、タンタル塩化物 0.952 g と、炭素系材料であるケッチェンブラック 1 g とを蒸留水 100 g に分散させ、混合溶液を製造した。

30

【0103】

前記混合溶液を 60℃ で減圧蒸留させて乾燥させた後、空気中で 200℃ に熱処理し、ナノ粒子のタンタル酸化物 - 炭素複合体物質を製造した。

【0104】

次に、パラジウム (Pd) 前駆体として、硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.24 g を蒸留水に溶かした混合溶液 60 g に、前記で製造したタンタル酸化物 - 炭素複合体物質 0.5 g を添加して撹拌した。

【0105】

前記混合溶液を 60℃ で減圧蒸留させて乾燥した。次に、乾燥された物質を 500℃、水素雰囲気下で熱処理し、タンタル酸化物 (TaO_2) からなるコアと、前記タンタル酸化物の還元生成物 (TaO_{2-y} 、 $0 < y \leq 2$) と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；及び炭素系担体；を含有する触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量 100 重量部を基準として、40 重量部であった。

40

【0106】

[実施例 4 : 触媒の製造]

モリブデン (Mo) 前駆体として、モリブデン酸アンモニウム四水和物 (ammonium molybdate tetrahydrate) 0.47 g と、炭素系材料であるケッチェンブラック 1 g とを蒸留水 100 g に分散させ、混合溶液を製造した。

50

【 0 1 0 7 】

前記混合溶液を 6 0 で減圧蒸留させて乾燥させた後、空气中で 2 0 0 に熱処理し、ナノ粒子のモリブデン酸化物 - 炭素複合体物質を製造した。

【 0 1 0 8 】

次に、パラジウム (P d) 前駆体として、硝酸パラジウム $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 1 . 2 4 g を蒸留水に溶かした混合溶液 6 0 g に、前記で製造したモリブデン酸化物 - 炭素複合体物質 0 . 5 g を添加して攪拌した。前記混合溶液を 6 0 で減圧蒸留させて乾燥した。次に、乾燥された物質を 5 0 0 、水素雰囲気中で熱処理し、モリブデン酸化物 (MoO_3) からなるコアと、前記モリブデン酸化物の還元生成物 (MoO_{3-y} 、 $0 < y \leq 3$) と P d との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；及び炭素系担体；を含有する触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量 1 0 0 重量部を基準として、4 0 重量部であった。

10

【 0 1 0 9 】

[実施例 5 : 触媒の製造]

スズ (S n) 前駆体として、スズ塩化物 ($SnCl_2$) 0 . 5 g と、炭素系材料であるケッチェンブラック 1 g とを蒸留水 1 0 0 g に分散させ、混合溶液を製造した。

【 0 1 1 0 】

前記混合溶液を 6 0 で減圧蒸留させて乾燥させた後、空气中で 2 0 0 に熱処理し、ナノ粒子のスズ酸化物 - 炭素複合体物質を製造した。

【 0 1 1 1 】

次に、パラジウム (P d) 前駆体として、硝酸パラジウム $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 1 . 2 4 g を蒸留水に溶かした混合溶液 6 0 g に、前記で製造したスズ酸化物 - 炭素複合体物質 0 . 5 g を添加して攪拌した。

20

【 0 1 1 2 】

前記混合溶液を 6 0 で減圧蒸留させて乾燥した。次に、乾燥された物質を 5 0 0 、水素雰囲気中で熱処理し、スズ酸化物 (SnO_2) からなるコアと、前記スズ酸化物の還元生成物 (SnO_{2-y} 、 $0 < y \leq 2$) と P d との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；及び炭素系担体；を含有する触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量 1 0 0 重量部を基準として、4 0 重量部であった。

【 0 1 1 3 】

[実施例 6 : 触媒の製造]

パラジウム (P d) 前駆体として、硝酸パラジウム $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 1 . 2 4 g を蒸留水に溶かした混合溶液 6 0 g に、実施例 2 のセリウム酸化物 - 炭素複合体物質 0 . 5 g を添加して攪拌した。

30

【 0 1 1 4 】

前記混合溶液を 6 0 で減圧蒸留させて乾燥した。次に、乾燥された物質を 5 0 0 の温度の水素雰囲気中で熱処理し、セリウム酸化物 (CeO_2) からなるコアと、前記セリウム酸化物の還元生成物 (CeO_{2-y} 、 $0 < y \leq 2$) と P d との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；及び炭素系担体；を含有する触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量 1 0 0 重量部を基準として、4 0 重量部であった。

40

【 0 1 1 5 】

[実施例 7 : 触媒の製造]

パラジウム (P d) 前駆体として、硝酸パラジウム $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 1 . 2 4 g を蒸留水に溶かした混合溶液 6 0 g に、実施例 1 のチタン酸化物 - 炭素複合体物質 0 . 5 g を添加して攪拌した。前記混合溶液を 6 0 で減圧蒸留させて乾燥した。

【 0 1 1 6 】

次に、乾燥された物質を 5 0 0 、水素雰囲気中で熱処理し、チタン酸化物 (TiO_2) からなるコアと、前記チタン酸化物の還元生成物 (TiO_{2-y} 、 $0 < y \leq 2$) と P d との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；及び炭素系担体；を含有する触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量 1 0 0 重量部を基準として、4 0 重量部

50

であった。

【0117】

[実施例8：触媒の製造]

タングステン(W)前駆体として、メタタングステン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{H}_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$) 0.33gと、炭素系材料であるケッチェンブラック1gとを蒸留水100gに分散させ、混合溶液を製造した。

【0118】

前記混合溶液を60℃で減圧蒸留させて乾燥させた後、空气中、200℃で熱処理し、タングステン酸化物-炭素複合体物質を製造した。

【0119】

次に、パラジウム(Pd)前駆体として、硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.24gを蒸留水に溶かした混合溶液60gに、前記で製造したタングステン酸化物-炭素複合体物質0.5gを添加して攪拌した。

【0120】

前記混合溶液を60℃で減圧蒸留させて乾燥した。次に、乾燥された物質を500℃、水素雰囲気中で熱処理し、タングステン酸化物(WO_2)からなるコアと、前記タングステン酸化物の還元生成物(WO_{2-y} 、 $0 < y \leq 2$)とPdとの合金からなるシェルと、を含む活性粒子；及び炭素系担体；を含有する触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量100重量部を基準として、40重量部であった。

【0121】

[実施例9：触媒の製造]

インジウム(In)前駆体として、酢酸インジウム(CH_3CO_2)₃In・H₂O 1gと、炭素系材料であるケッチェンブラック1gとを蒸留水100gに分散させ、混合溶液を製造した。

【0122】

前記混合溶液を60℃で減圧蒸留させて乾燥させた後、空气中、200℃で熱処理し、インジウム酸化物-炭素複合体物質を製造した。

【0123】

次に、パラジウム(Pd)前駆体として、パラジウム窒化物 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.24gを蒸留水に溶かした混合溶液60gに、前記で製造したインジウム酸化物-炭素複合体物質0.5gを添加して攪拌した。前記混合溶液を60℃で減圧蒸留させて乾燥した。次に、乾燥された物質を500℃、水素雰囲気中で熱処理し、インジウム酸化物($\text{InO}_{1.5}$)からなるコアと、前記インジウム酸化物の還元生成物($\text{InO}_{1.5-y}$ 、 $0 < y \leq 1.5$)とPdとの合金からなるシェルと、を含む活性粒子；及び炭素系担体；を含有する触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量100重量部を基準として、40重量部であった。

【0124】

[実施例10：触媒の製造]

白金(Pt)前駆体である $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.332gを蒸留水に溶かした混合溶液60gに、実施例1のチタン酸化物-炭素複合体物質0.5gを添加して攪拌した。

【0125】

前記混合溶液を60℃で減圧蒸留させて乾燥した。

【0126】

次に、乾燥された物質を500℃の温度の水素雰囲気中で熱処理し、チタン酸化物(TiO_2)からなるコアと、前記チタン酸化物の還元生成物(TiO_{2-y} 、 $0 < y \leq 2$)とPtの合金からなるシェルと、を含む活性粒子；及び炭素系担体；を含有する触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量100重量部を基準として、40重量部であった。

【0127】

10

20

30

40

50

[実施例 11 . 触媒の製造]

水素雰囲気、熱処理時温度が 500 から 600 に変更されたことを除いては、実施例 5 と同じ方法によって実施し、スズ酸化物 (SnO_2) からなるコアと、前記スズ酸化物の還元生成物 (SnO_{2-y} 、 $0 < y \leq 2$) と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；及び炭素系担体；を含有する触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量 100 重量部を基準として、40 重量部であった。

【 0128 】

[実施例 12 . 触媒の製造]

水素雰囲気、熱処理時温度が 500 から 600 に変更されたことを除いては、実施例 9 と同じ方法によって実施し、インジウム酸化物 ($\text{InO}_{1.5}$) からなるコアと、前記インジウム酸化物の還元生成物 ($\text{InO}_{1.5-y}$ 、 $0 < y \leq 1.5$) と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；及び炭素系担体；を含有する触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量 100 重量部を基準として、40 重量部であった。

10

【 0129 】

[実施例 13 . 触媒の製造]

マンガン前駆体として、硝酸マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.384 g と、炭素系材料であるケッチェンブラック 1 g とを蒸留水 100 g に分散させ、混合溶液を製造した。

【 0130 】

20

前記混合溶液を 60 で減圧蒸留させて乾燥させた後、空气中、200 で熱処理し、マンガン酸化物 - 炭素複合体物質を製造した。

【 0131 】

次に、パラジウム (Pd) 前駆体として、硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.24 g を蒸留水に溶かした混合溶液 60 g に、前記で製造したマンガン酸化物 - 炭素複合体物質 0.5 g を添加して攪拌した。

【 0132 】

前記混合溶液を 60 で減圧蒸留させて乾燥した。次に、乾燥された物質を 500 、水素雰囲気、熱処理し、マンガン酸化物 (MnO_2) からなるコアと、前記マンガン酸化物の還元生成物 (MnO_{2-y} 、 $0 < y \leq 2$) と Pd との合金からなるシェルと、を含む活性粒子；及び炭素系担体；を含有する触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量 100 重量部を基準として、40 重量部であった。

30

【 0133 】

[比較例 1 : 触媒の製造]

チタン酸化物 - 炭素複合体物質の代わりに、炭素系材料としてケッチェンブラックを 0.5 g 使用することを除いては、チタン酸化物 - 炭素複合体物質にパラジウム (Pd) とイリジウム (Ir) とを担持する触媒を製造する実施例 1 の過程と同じ過程を経て、 Pd_5Ir 粒子が炭素系材料に分散された $\text{Pd}_5\text{Ir}/\text{C}$ 触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量 100 重量部を基準として、40 重量部であった。

【 0134 】

40

[比較例 2 : 触媒の製造]

パラジウム (Pd) 前駆体として、硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.24 g を蒸留水に溶かした混合溶液 60 g に、炭素系材料としてケッチェンブラック 0.5 g を添加して攪拌した。

【 0135 】

前記混合溶液を 60 で減圧蒸留させて乾燥した。次に、乾燥された物質を 500 、水素雰囲気、熱処理し、Pd 粒子が炭素系材料に分散された Pd/C 触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量 100 重量部を基準として、40 重量部であった。

【 0136 】

50

[比較例 3 : 触媒の製造]

水素雰囲気下で、熱処理が 300 で実施されたことを除いては、実施例 1 と同じ方法によって実施し、触媒を製造した。

【 0137 】

[比較例 4 : 触媒の製造]

水素雰囲気下で、熱処理が 300 で実施されたことを除いては、実施例 6 と同じ方法によって実施して触媒を製造した。

【 0138 】

[比較例 5 : 触媒の製造]

マンガン (Mn) 前駆体として、硝酸マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.3 84 g を蒸留水に溶かした混合溶液 60 g に、炭素系材料としてケッチェンブラック 0.5 g を添加して撹拌した。 10

【 0139 】

前記混合溶液を 60 で減圧蒸留させて乾燥した。次に、乾燥された物質を 500 、水素雰囲気下で熱処理し、マンガン酸化物粒子が炭素系材料に分散された MnO_2/C 触媒を製造した。ここで、炭素系担体の含有量は、触媒の総重量 100 重量部を基準として、40 重量部であった。

【 0140 】

[製造例 1 : 電極の製造]

下記過程によって、電極として回転ディスク電極 (RDE : rotating disk electrode) を製造した。 20

【 0141 】

実施例 1 によって製造された触媒を、(パーフルオロ化されたイオン交換樹脂であり、5 wt % の低脂肪族アルコールと水との混合溶液である、アルドリッチ社の) ナフイオン溶液 (Nafion perfluorinated ion-exchange resin、5 wt % solution in a mixture of lower aliphatic alcohols and water、Adlich) と混合させて均質化し、触媒スラリを製造した。このように製造されたスラリを、ガラス状カーボン (glassy carbon) に塗布し、薄膜状の電極を形成し、回転ディスク電極 (RDE) を準備した。

【 0142 】

[製造例 2 ないし 10 : 電極の製造] 30

実施例 1 によって製造された触媒の代わりに、実施例 2 ないし 10 によって製造された触媒をそれぞれ使用したことを除いては、製造例 1 と同じ方法によって実施し、電極を製造した。

【 0143 】

[比較製造例 1 ないし 3 : 電極の製造]

実施例 1 によって製造された触媒の代わりに、前記比較例 1 ないし 3 によって製造された触媒を使用したことを除いては、製造例 1 と同じ方法によって実施して電極を製造した。

【 0144 】

[比較製造例 4 : 電極の製造] 40

実施例 1 によって製造された触媒の代わりに、E-Tek 社の 20 wt % Pt / C 触媒を使用したことを除いては、製造例 1 と同じ方法によって実施し、電極を製造した。

【 0145 】

[比較製造例 5 : 電極の製造]

実施例 1 によって製造された触媒の代わりに、TKK 社の 45.8 wt % Pt / C 触媒を使用したことを除いては、製造例 1 と同じ方法によって実施し、電極を製造した。

【 0146 】

[評価例 1 : EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy) 及び透過電子顕微鏡 (TEM) 分析]

実施例 6 によって得た触媒に対する STEM - EDX 分析を実施した結果が図 5 A ない 50

し図 5 C であり、図 5 D は、実施例 6 によって得た触媒の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真である。図 5 A ないし図 5 C で、A は、触媒のシェル領域に係わるものであり、B は、触媒のコアとシェルとが共に存在する領域に係わるものである。

【0147】

図 5 A ないし図 5 C を参照すれば、触媒のコア及びシェルに Ce がいずれも存在し、Ce は、シェルよりコアにさらに多く存在するということを確認することができた。

【0148】

図 5 D を参照すれば、コア・シェル構造を有する触媒が形成されるということを把握することができた。

【0149】

10

[評価例 2 : X 線回折分析]

1) 実施例 6 によって製造された触媒

実施例 6 によって得た触媒と、比較例 4 によって得た触媒とにおいて、X 線回折分析 (MP - XRD、Xpert PRO、Philips / Power 3 kW) を実施し、その結果を図 6 A 及び図 6 B に示した。

【0150】

図 6 A を参照すれば、実施例 6 及び比較例 4 の触媒は、いずれもほとんどのセリウムが結晶質のセリウム酸化物 (CeO_2) 形態で存在するということを確認することができた。

【0151】

図 6 B を参照すれば、比較例 4 によって、300 で還元処理したときは、Pd 111 ピークの位置が 40.15° と純粋な Pd 状態であったが、実施例 6 によって、500 で還元処理すれば、Pd 111 ピークの位置が 40.22° に移動したことを確認することができる。これは、Pd と、セリウム酸化物の表面還元生成物との化学結合が形成され、合金が得られたということを意味する。

20

【0152】

2) 実施例 11 及び 12 によって製造された触媒

実施例 11 及び 12 によって得た触媒と、比較例 3 によって得た触媒とにおいて、X 線回折分析を実施し、その結果を図 6 C に示した。

【0153】

図 6 C を参照すれば、実施例 11 によって製造された触媒は、スズ酸化物粒子表面が還元されて得られたスズ酸化物の還元生成物が、パラジウムと相互作用し、それらの合金 (図 6 C では、Pd - Me 合金を示す) が形成されるということを確認することができた。また、実施例 12 の触媒は、インジウム酸化物粒子表面が還元されて形成されたインジウム酸化物の還元生成物が、パラジウムと相互作用し、それらの合金 (図 6 C では、Pd - Me 合金を示す) を形成されることを確認することができた。

30

【0154】

[評価例 3 : X 線光電子スペクトル (XPS : X - ray photoelectron spectroscopy) 分析]

下記 XPS 分析は、単色でない (nonmonochromatic) Al K α X - ray を利用し、励起 (ESCA 250 spectrometer) させた後、分析時のチャンバ圧力を約 5×10^{-10} mbar にして測定した。

40

【0155】

1) 実施例 6 によって製造された触媒

実施例 6 によって製造された触媒の表面に存在するセリウム酸化物の酸化状態を観察するために、X 線光電子スペクトル (XPS) 分析を実施し、その結果を図 7 A に示した。XPS 分析時の透過深さは、約 5 nm に調整して分析したので、触媒表面であるシェルから約 5 nm の深い部分まで存在する Ce の状態を確認することができる。

【0156】

図 7 A を参照すれば、四価の Ce (コアの CeO_2) と、還元された状態である三価の Ce (コアの表面に、Pd との結合を形成した還元されたセリウム) とが存在することを

50

明確に確認することができた。

【 0 1 5 7 】

2) 実施例 1 3 及び比較例 5 によって製造された触媒

実施例 1 3 及び比較例 5 によって製造された触媒表面に存在するマンガン酸化物の酸化状態を観察するために、X 線光電子スペクトル (X P S) 分析を実施し、その結果を図 7 B に示した。X P S 分析時の透過深さは、約 5 n m に調整して分析した。

【 0 1 5 8 】

図 7 B を参照すれば、比較例 5 による触媒と、実施例 1 3 による触媒とで、M n の酸化状態を比較することができる。

【 0 1 5 9 】

比較例 5 の触媒では、酸化数 + 四価の M n ピーク (結合エネルギー : 約 6 4 2 e V) だけ観察されるが、実施例 1 3 の触媒では、一部 M n O ₂ が還元されて得られた M n O の M n (結合エネルギー : 約 6 4 0 . 8 e V) ピーク、金属状態の M n (結合エネルギー : 約 6 3 9 e V) ピーク、及び酸化数 + 四価の M n ピーク (結合エネルギー : 約 6 4 2 e V) が共存することから、5 0 0 での水素還元雰囲気下の熱処理後、還元された M n 酸化物と、金属状態の M n とが形成されたということを確認することができた。

【 0 1 6 0 】

[評価例 4 : E X A F S (extended X-ray absorption fine structure) 分析]

実施例 1 3 によって製造された触媒に対して E X A F S 分析を実施し、その結果を図 7 C 及び下記表 1 に示した。

【 0 1 6 1 】

前記 E X A F S 分析は、以下表 1 の条件で実施した。

【 0 1 6 2 】

【 表 1 】

吸収端	サンプル	組	R(nm)	N	$\sigma^2(\text{pm}^2)$
Pd K 端	Pd/MnOx/C 還元前	Pd-O	0.200	0.6	~0
		Pd-Pd	0.269	0.9	20
		Pd-Mn	0.302	0.8	43
	Pd/MnOx/C 還元後	Pd-O	0.198	0.5	~0
		Pd-Pd	0.268	1.5	11
		Pd-Mn	0.298	1.5	43

【 0 1 6 3 】

表 1 で、還元前及び還元後は、それぞれ実施例 1 3 で、5 0 0 、水素雰囲気中で熱処理する以前及び熱処理した後の状態をいい、R は結合距離を示し、 σ^2 はデバイウォーラー因子を示す。

【 0 1 6 4 】

図 7 C 及び表 1 を参照すれば、P d - M n 配位数が、還元処理によって、還元処理前に 0 . 8 から、還元処理後に 1 . 5 に増大した。ここから、マンガン酸化物の還元生成物とパラジウムとの合金が形成されるということが分かった。

【 0 1 6 5 】

[評価例 5 : ハーフセル (half cell) の酸素還元反応 (O R R) 性能分析]

1) 製造例 1 及び比較製造例 3 による電極を採用したハーフセル

作用電極として、製造例 1 及び比較製造例 3 によって準備された電極回転ディスク電極 (R D E) を準備した。

【 0 1 6 6 】

電気化学評価は 3 電極セル (three electrode cell) を利用して行い、電解液は、酸素に飽和された 0.1 M HClO_4 水溶液、対極及び基準電極として、それぞれ Pt ホイル (foil) と Ag / AgCl 電極とを使用してハーフセルを製造した。あらゆる電気化学実験は、常温で行われた。

【0167】

酸素で飽和された 0.1 M HClO_4 電解質溶液で、前記 3 電極セルの回転ディスク電極を、900 rpm の速度で回転させ、走査速度 5 mV / s で電圧を変化させつつ、開始電圧 (OCV : onset potential) から 0.9 V までの電圧領域について電流を測定し、常温での酸素還元反応 (ORR) 活性を測定し、その結果を図 8 に示した。

【0168】

開始電圧は、酸素還元反応によって、電流が流れ始める電圧であり、触媒の ORR 活性は、開始電圧と、開始電圧に近い電圧とでの ORR 電流値の差によって比較する。

【0169】

そして、図 8 で RHE は、可逆水素電極 (reversible hydrogen electrode) の略字である。

【0170】

図 8 を参照すれば、製造例 1 のハーフセルが、比較製造例 3 の場合に比べ、ORR 活性が向上しているということが分かる。

【0171】

2) 製造例 2、比較製造例 1 による電極を採用したハーフセル

製造例 2 及び比較製造例 1 によって製造されたハーフセルにおいて、0.1 M HClO_4 溶液に酸素を飽和させた後、常温で ORR 活性を測定し、その結果を図 9 に示した。

【0172】

図 9 を参照すれば、製造例 2 のハーフセルは、比較製造例 1 の場合に比べ、ORR 活性が向上している。

【0173】

3) 製造例 3 ないし 6 及び比較製造例 2 による電極を採用したハーフセル

製造例 3 ないし 6 及び比較製造例 2 によって製造されたハーフセルにおいて、0.1 M HClO_4 溶液に酸素を飽和させた後、常温で ORR 活性を測定し、その結果を図 10 に示した。

【0174】

図 10 を参照すれば、製造例 3 ないし 6 のハーフセルは、比較製造例 2 の場合に比べ、ORR 活性が向上している。

【0175】

4) 製造例 7 ないし 9 及び比較製造例 2 による電極を採用したハーフセル

製造例 7 ないし 9 及び比較製造例 2 によって製造されたハーフセルにおいて、0.1 M HClO_4 溶液に酸素を飽和させた後、常温で ORR 活性を測定し、その結果を図 11 に示した。

【0176】

図 11 を参照すれば、製造例 7 ないし 9 のハーフセルは、いずれも比較製造例 2 の場合に比べ、ORR 活性が改善されるということが分かった。

【0177】

5) 製造例 10 並びに比較製造例 4 及び 5 による電極を採用したハーフセル

製造例 10 並びに比較製造例 4 及び 5 によって製造されたハーフセルにおいて、0.1 M HClO_4 溶液に酸素を飽和させた後、常温で ORR 活性を測定し、その結果を図 12 に示した。

【0178】

図 12 を参照すれば、製造例 10 のハーフセルは、比較製造例 4 及び 5 の場合に比べ、ORR 活性が向上するということが分かった。

【0179】

10

20

30

40

50

図 9 ないし図 12 の O R R 特性は、図 6 に係わる説明時と同じ方法によって評価される。

【0180】

[評価例 6 : 単位電池性能評価]

実施例 1 及び比較例 1 によって製造された触媒を利用し、下記過程によって燃料電池を製造した。

【0181】

高分子電解質型燃料電池 (P E M F C) のアノード電極製造のために、P d I r 1 g 当たりポリフッ化ビニリデン (P V D F) 0 . 0 3 g と、適量の溶媒 n - メチル - 2 - ピロリドンとを混合し、アノード電極形成用スラリを製造した。前記アノードスラリを、微細多孔層 (microporous layer) がコーティングされたカーボンペーパー上に、バーコータ (bar coater) でコーティングした後、常温から 1 5 0 まで段階的に温度を上げる乾燥工程を経て、アノードを製造した。アノード中の前記触媒のローディング量は、1 m g / c m ² であった。

10

【0182】

カソードとしては、実施例 1 によって得た触媒をそれぞれ使用し、前記アノード製造方法と同じ方法でカソードを製造した。カソード中の前記触媒のローディング量は、1 . 5 m g / c m ² であった。

【0183】

前記アノードとカソードとの間に、電解質膜として 8 5 重量 % リン酸がドーピングされたポリ (2 , 5 - ベンズイミダゾール) を電解質膜として使用して、燃料電池を製造した。比較例 1 の触媒を用いて製造された燃料電池はカソード製造時比較例 1 の触媒を使用した点を除けば、実施例 1 の触媒を利用して製造された燃料電池の製造過程と同様に実施して作製した。

20

【0184】

実施例 1 及び比較例 1 によって製造された触媒を利用した燃料電池で、電流密度による電圧変化を調べ、図 13 に示した。

【0185】

図 13 を参照すれば、実施例 1 によって製造された触媒を利用して形成された燃料電池は、比較例 1 の場合と比較し、セル性能が改善されるということが分かった。

30

【0186】

以上、望ましい製造例を参照して説明したが、当該技術分野の当業者であるならば、特許請求の範囲に記載された思想及び領域から外れない範囲内で、多様に修正し、かつ変更させることができるということを理解することができるであろう。

【産業上の利用可能性】

【0187】

本発明の活性粒子含有触媒、その製造方法、該触媒を含んだ燃料電池、該活性粒子を含有するリチウム空気電池用電極、及び該電極を含んだリチウム空気電池は、例えば、バッテリー関連の技術分野に効果的に適用可能である。

40

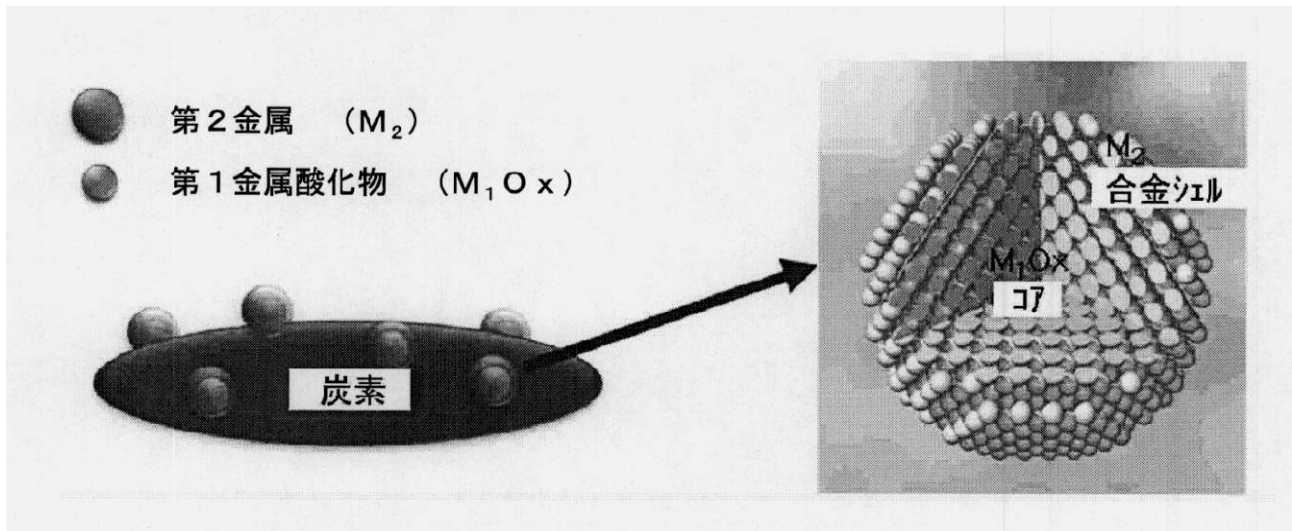
【符号の説明】

【0188】

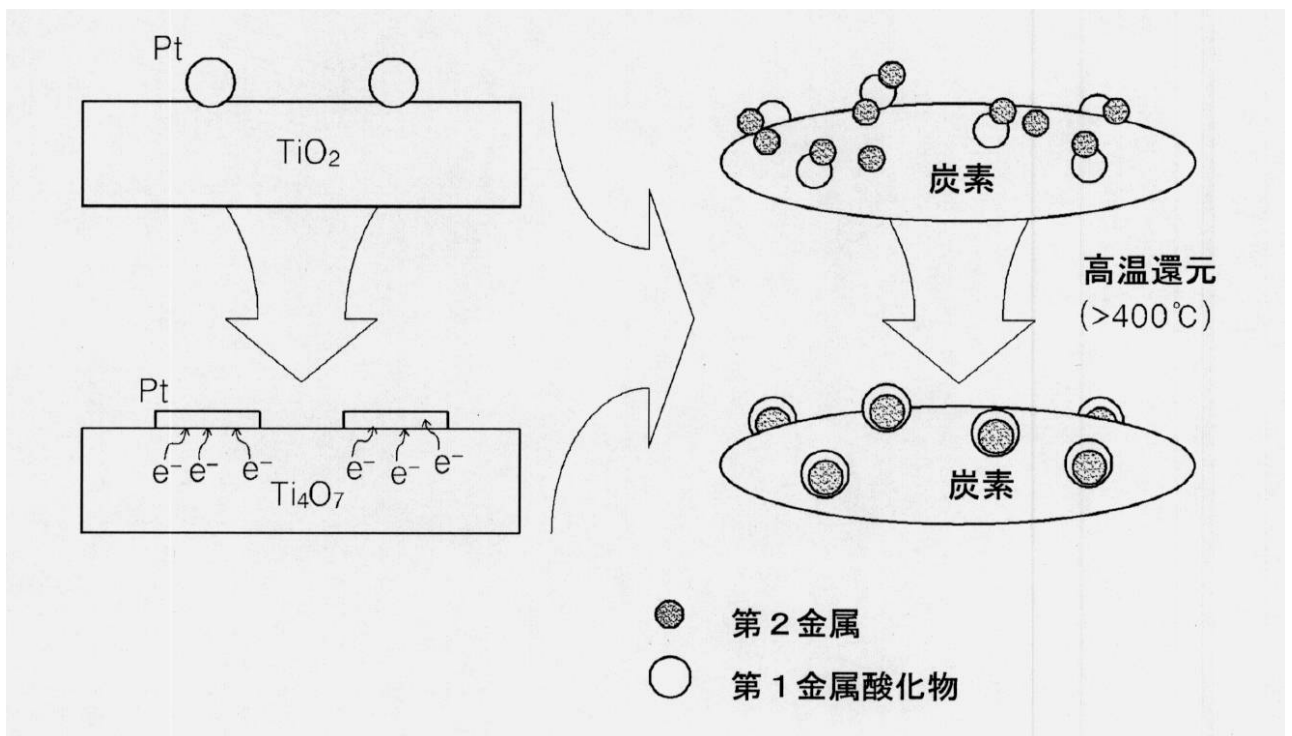
- 1 燃料電池
- 10 膜・電極接合体
- 11 単位セル
- 12 ホルダ
- 20 バイポーラ・プレート
- 100 電解質膜
- 110 , 110 ' 触媒層
- 120 , 120 ' 第 2 ガス拡散層
- 121 , 121 ' 第 1 ガス拡散層

50

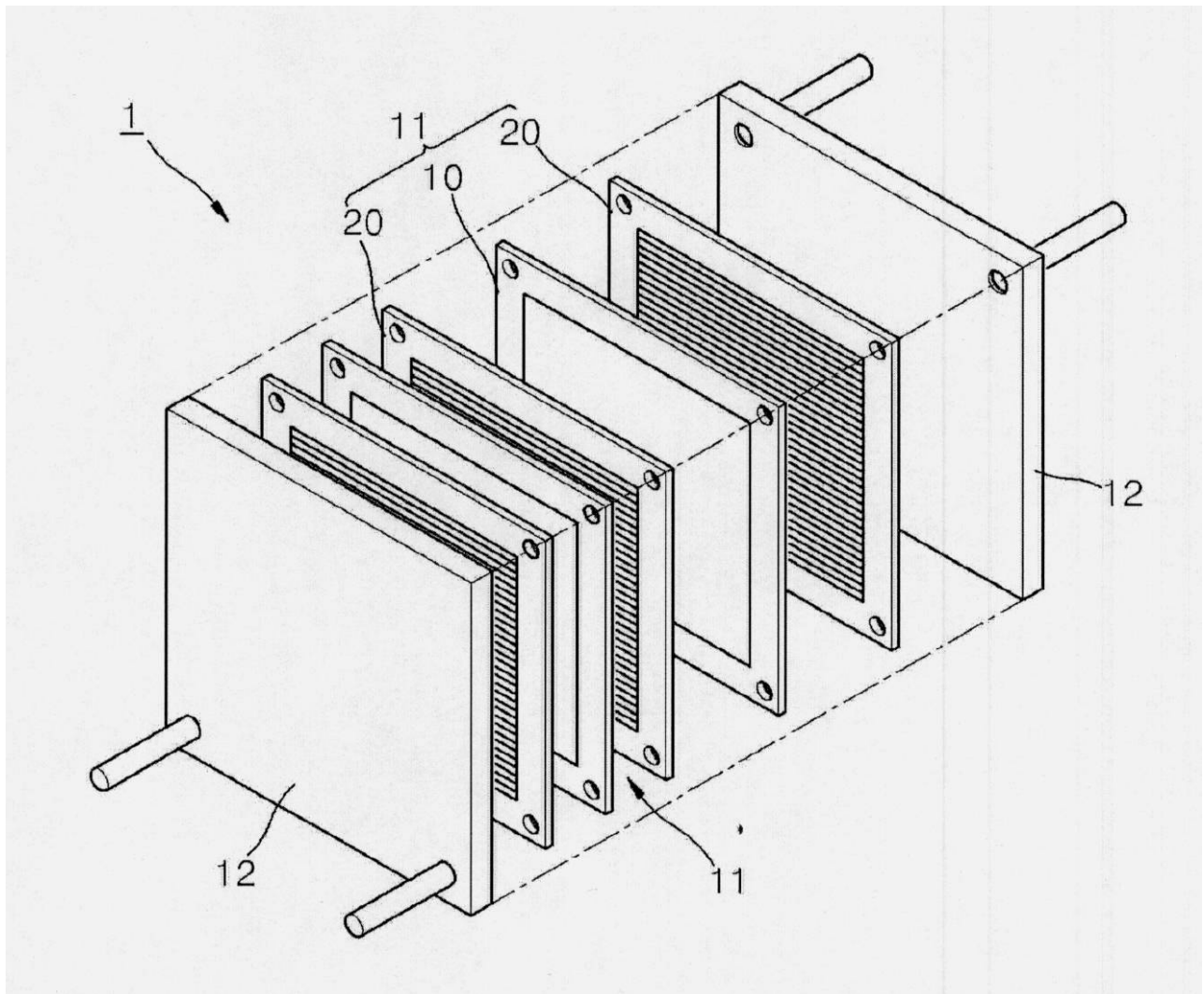
【図 1】



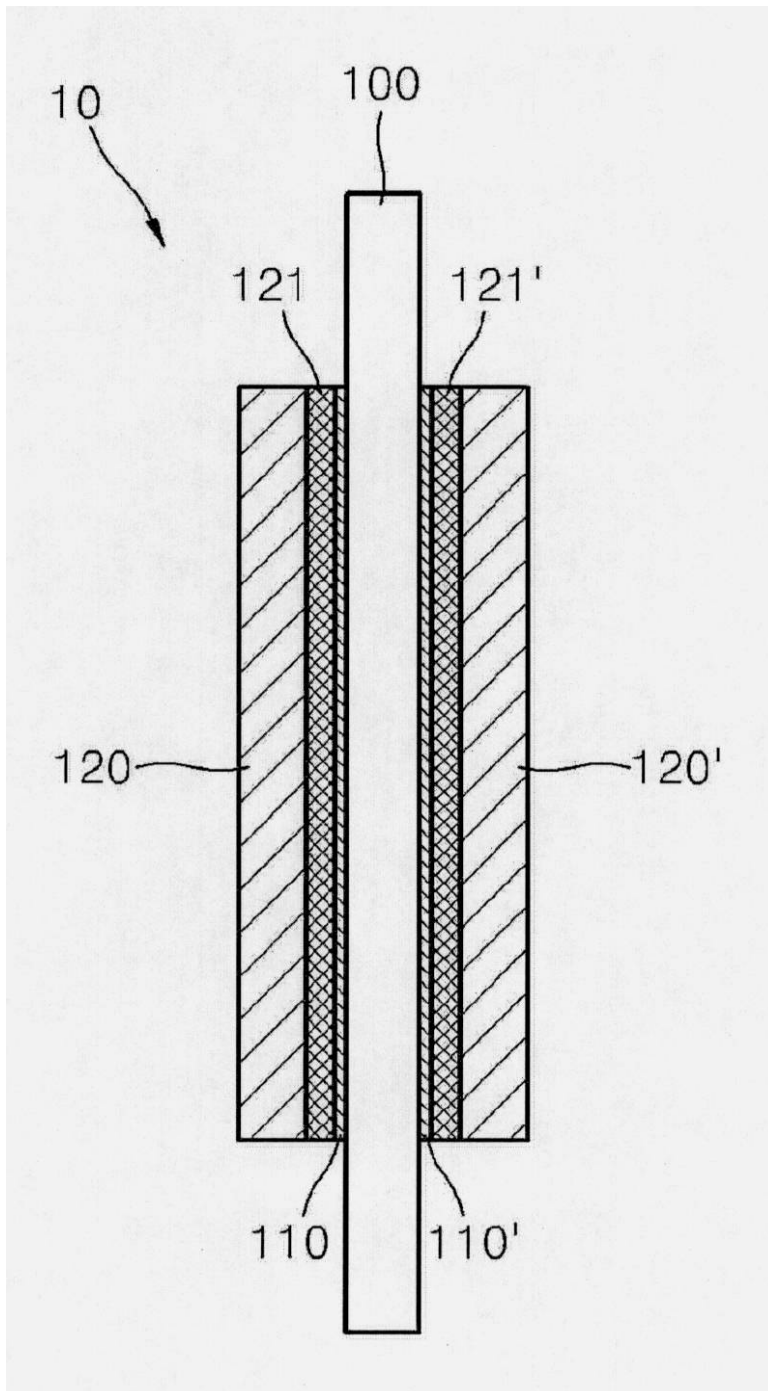
【図 2】



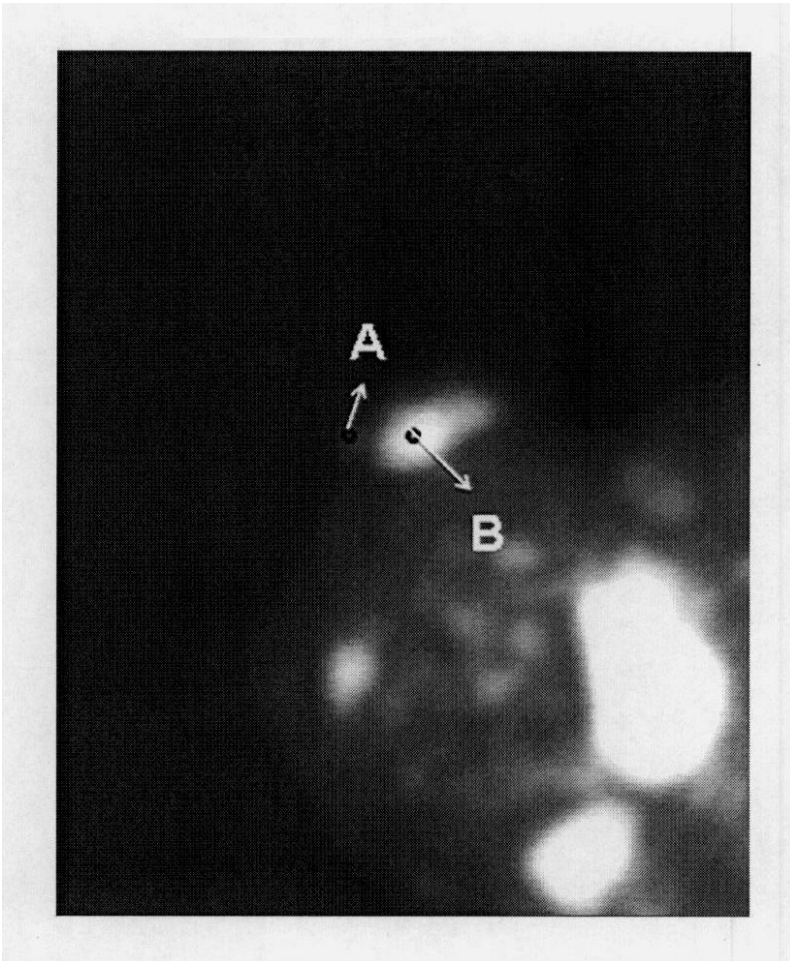
【図 3】



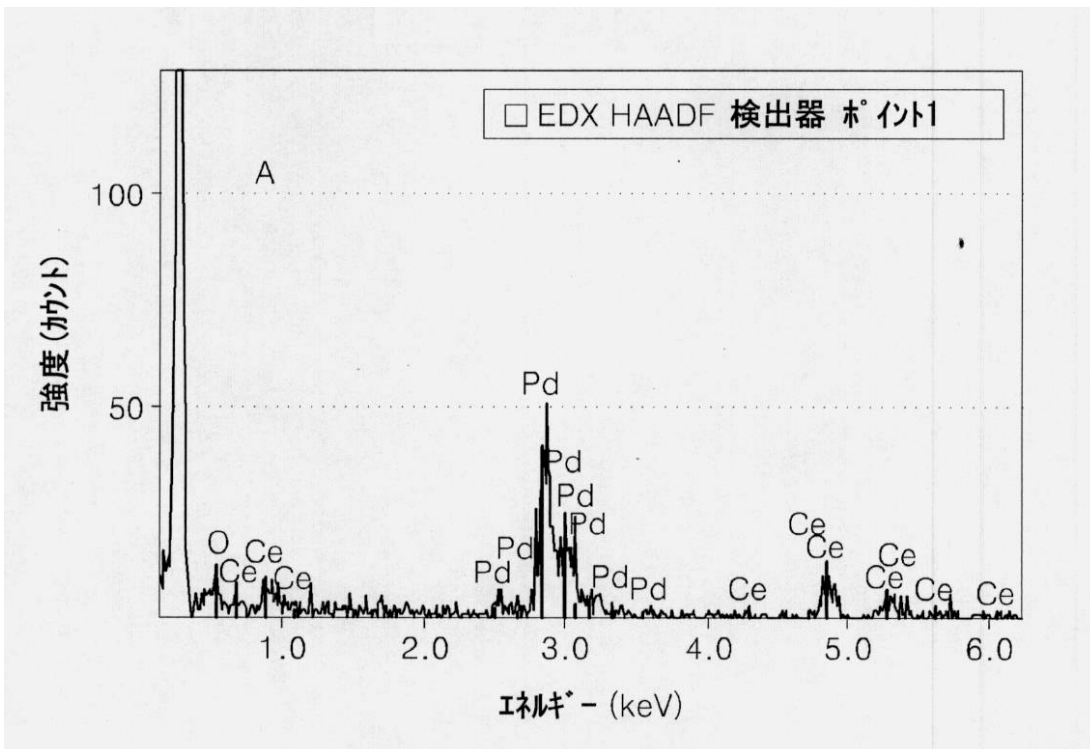
【図 4】



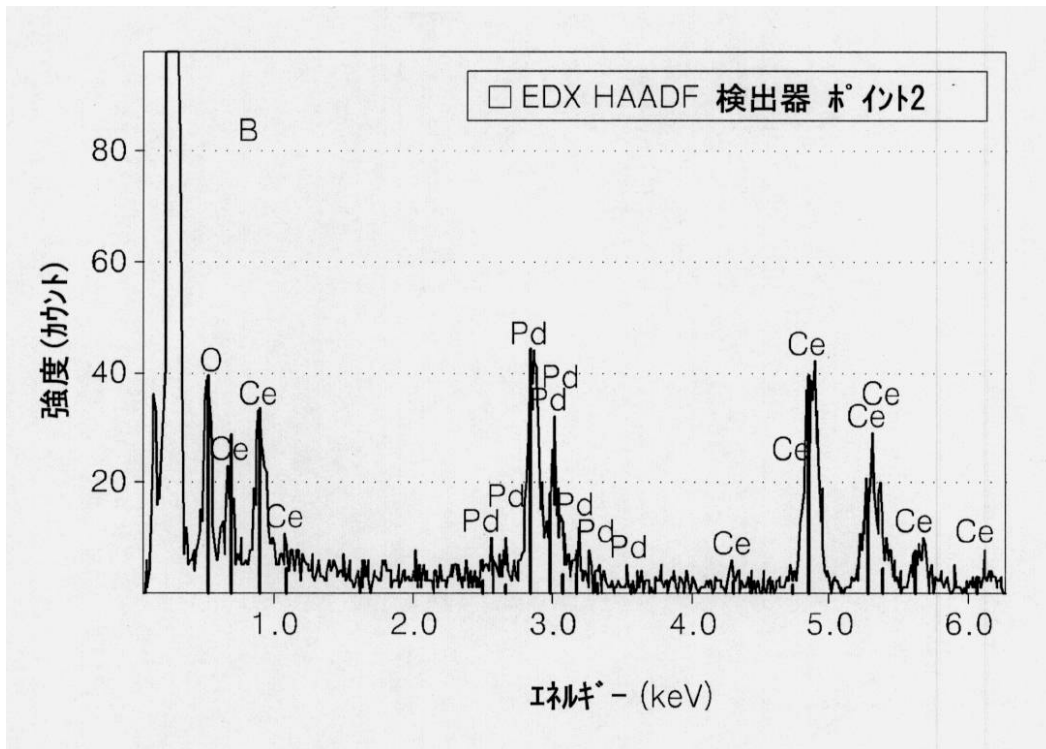
【図 5 A】



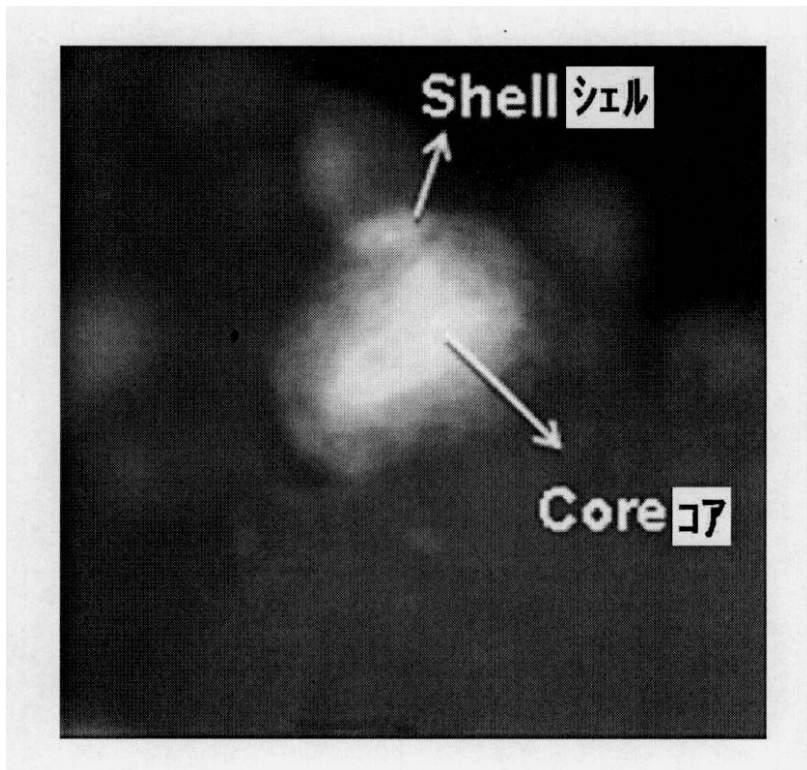
【図 5 B】



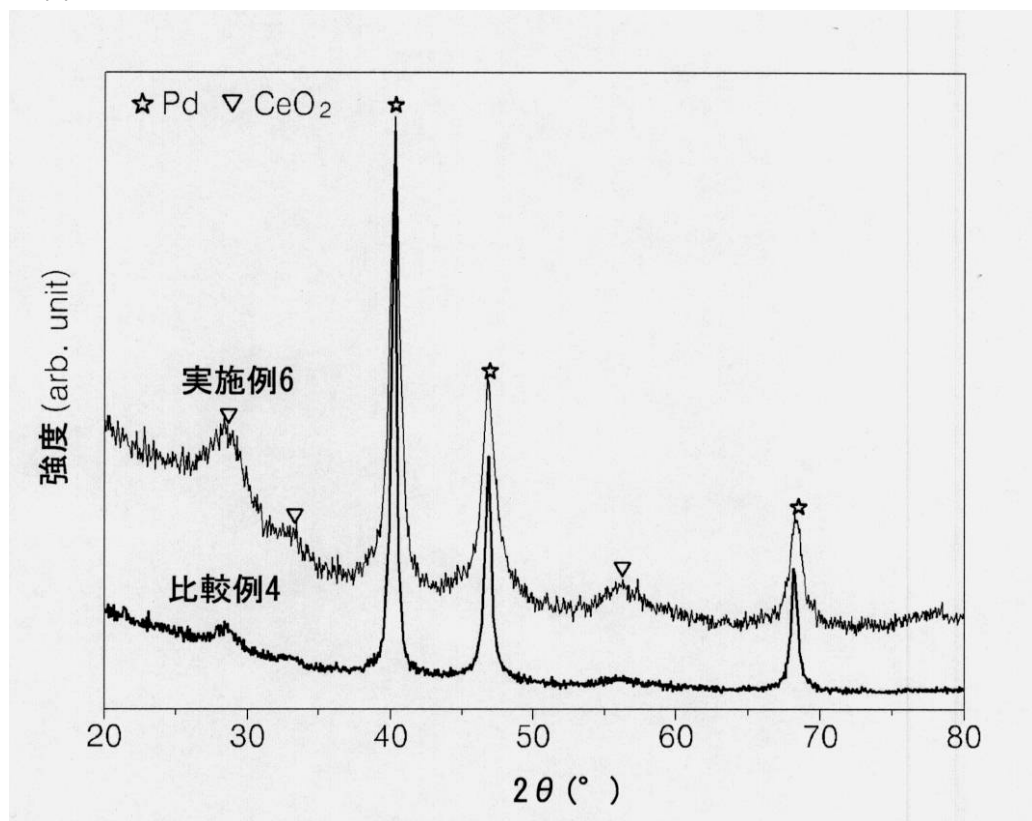
【図 5 C】



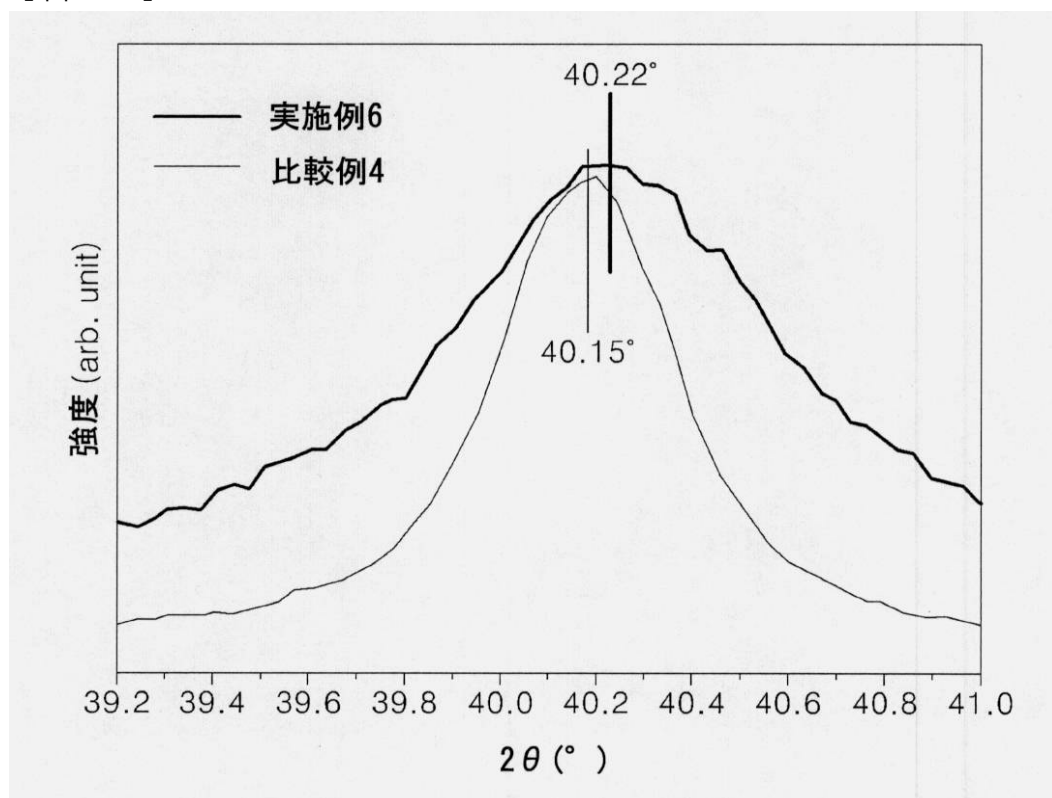
【図 5 D】



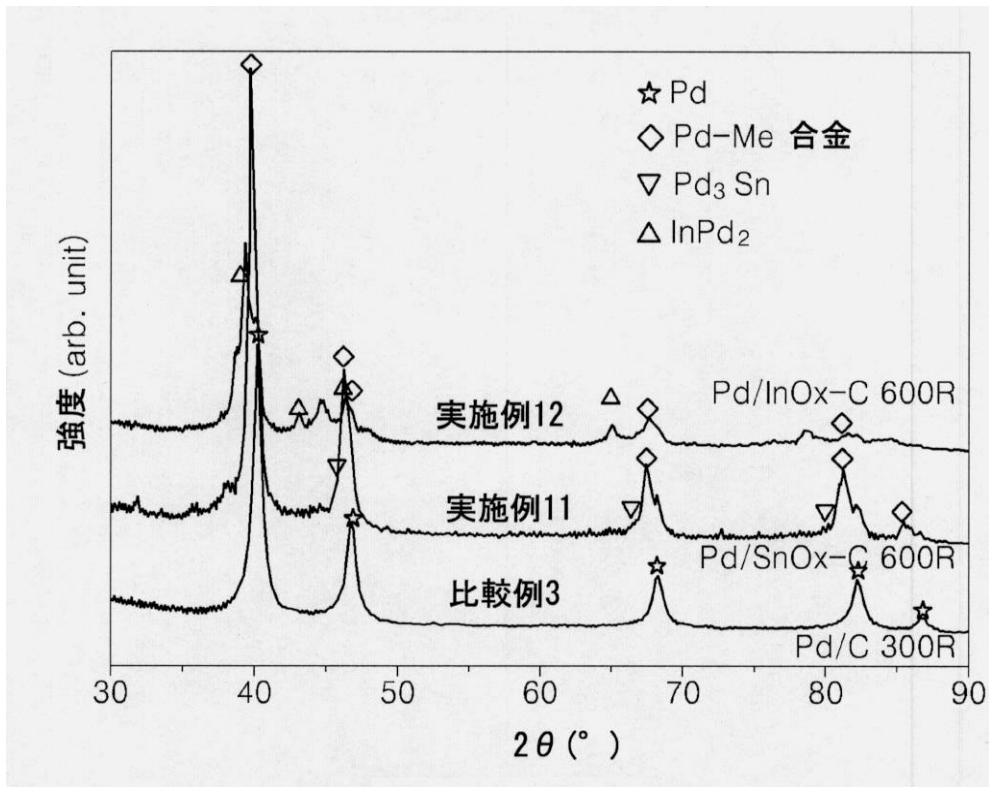
【 図 6 A 】



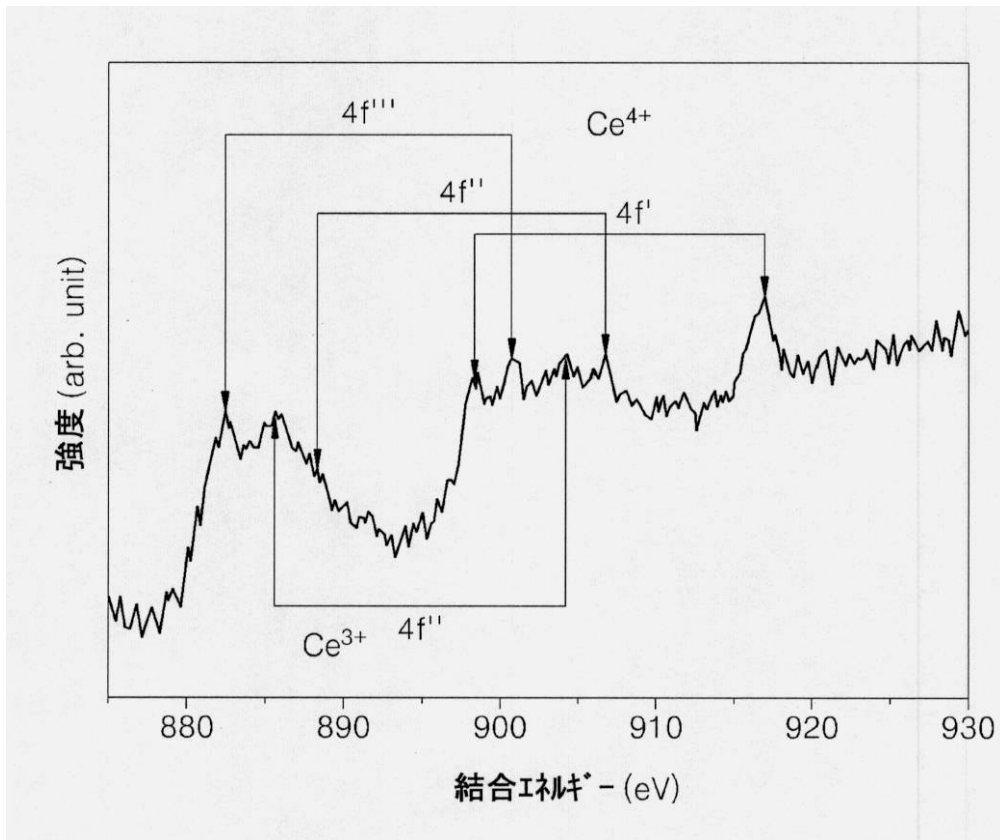
【 図 6 B 】



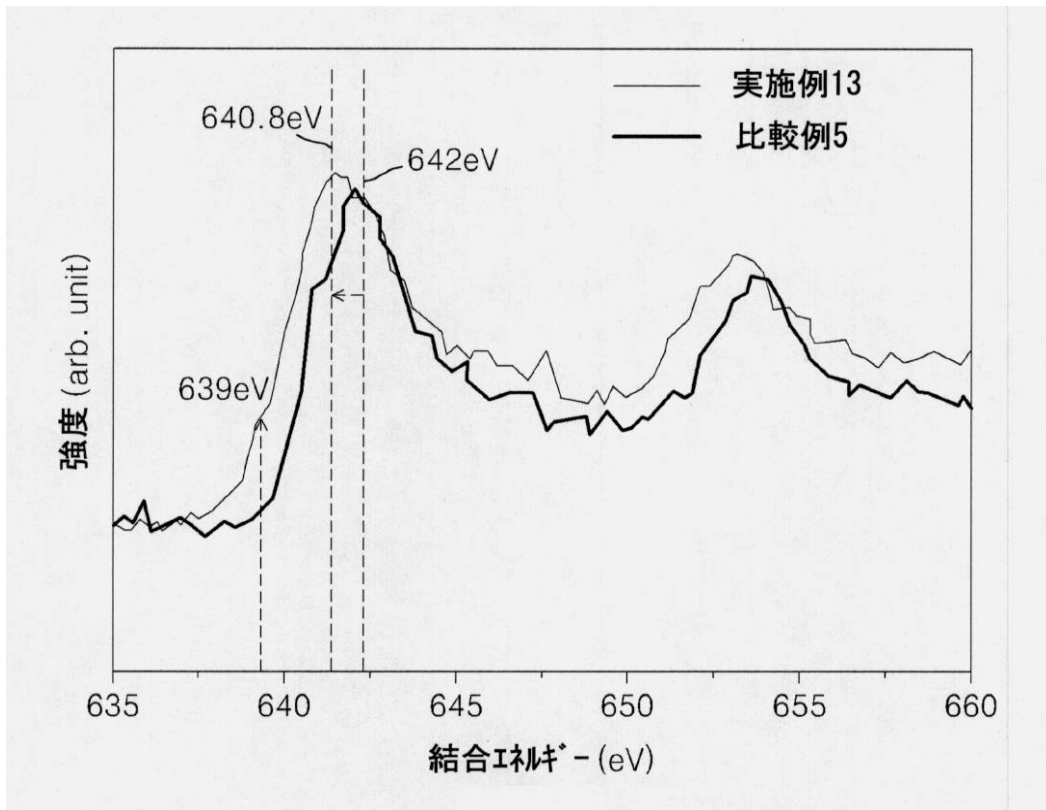
【図 6 C】



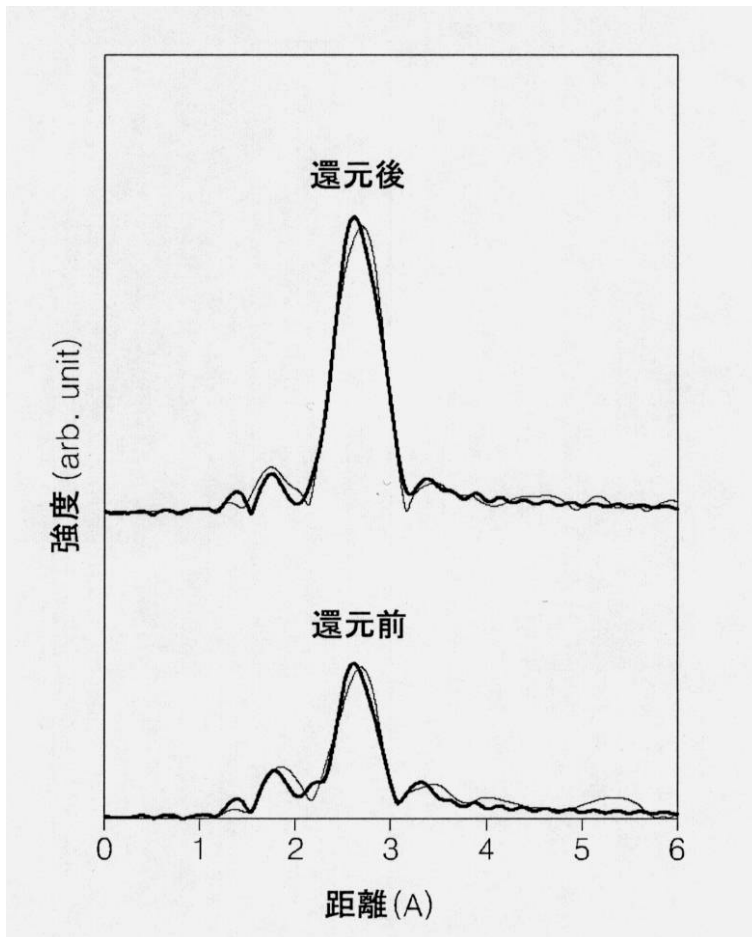
【図 7 A】



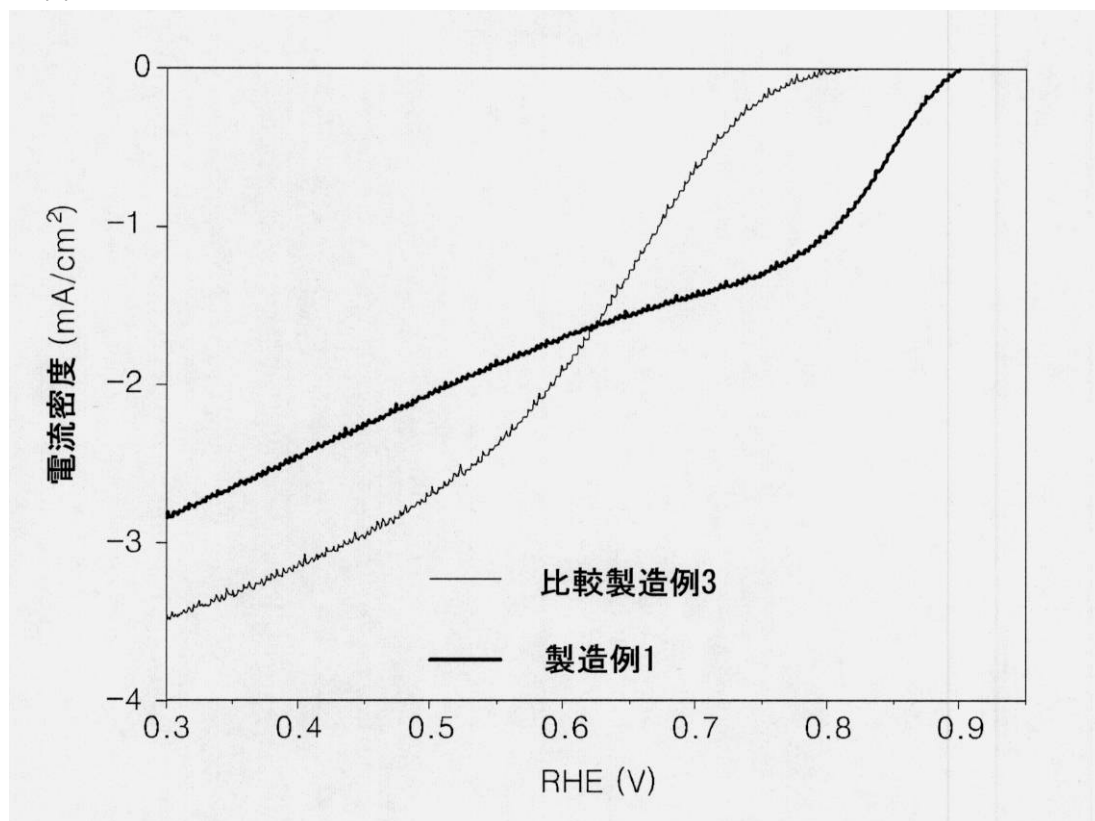
【図 7 B】



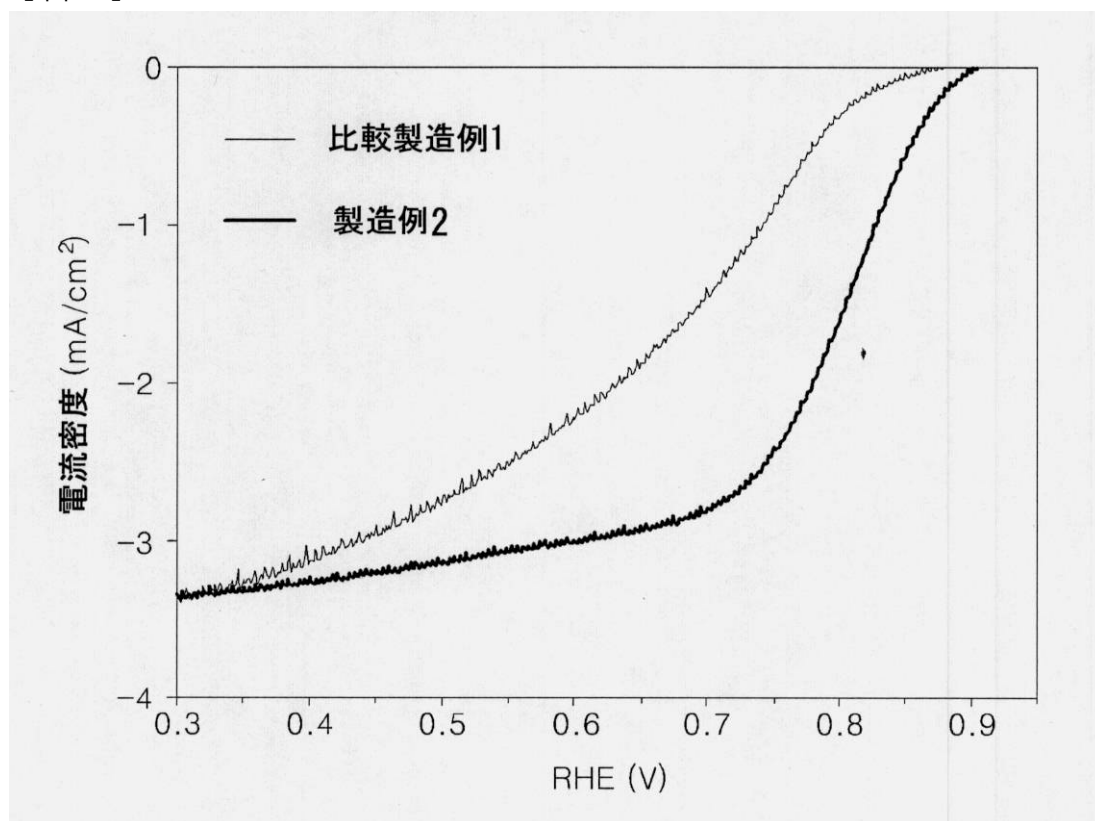
【図 7 C】



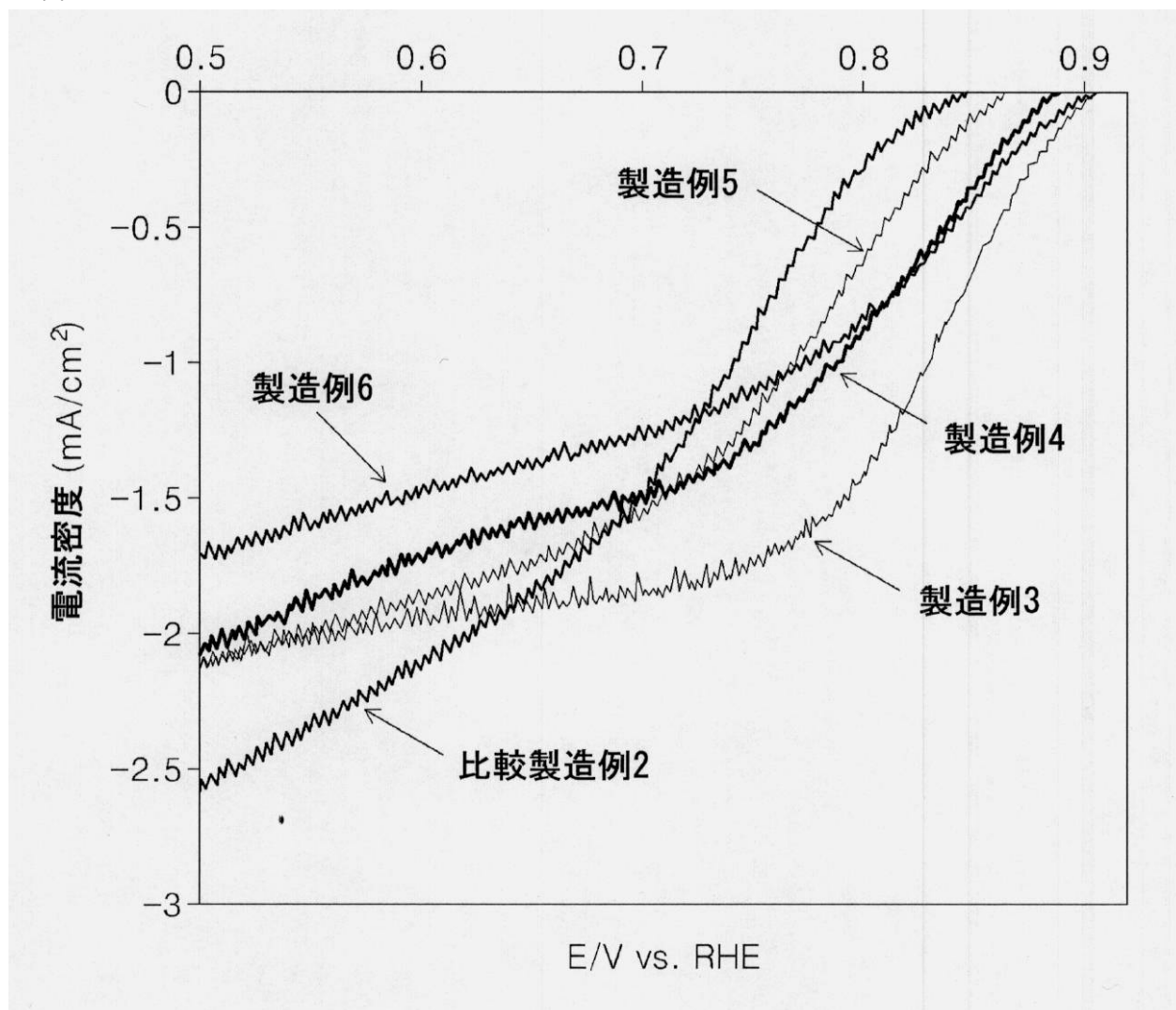
【図 8】



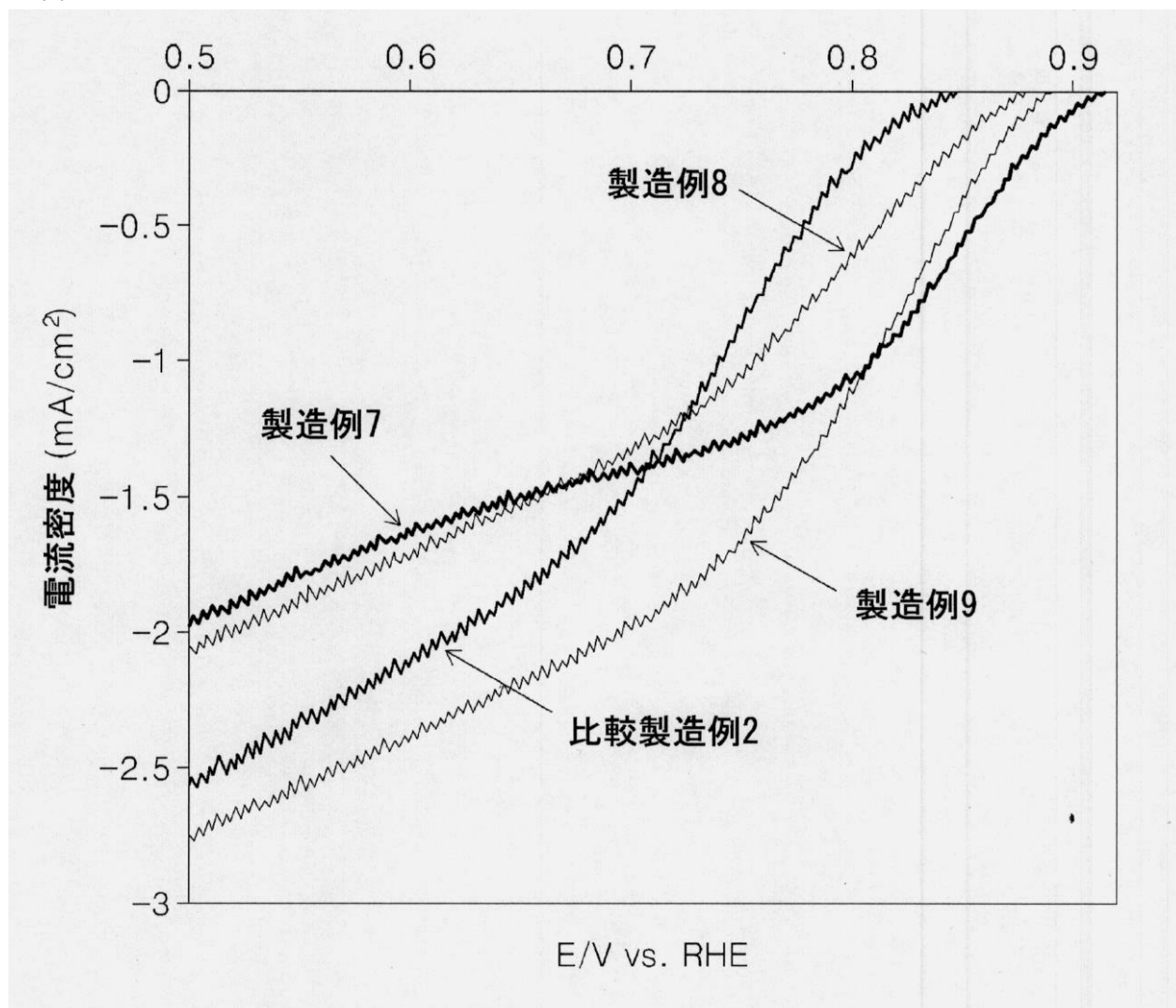
【図 9】



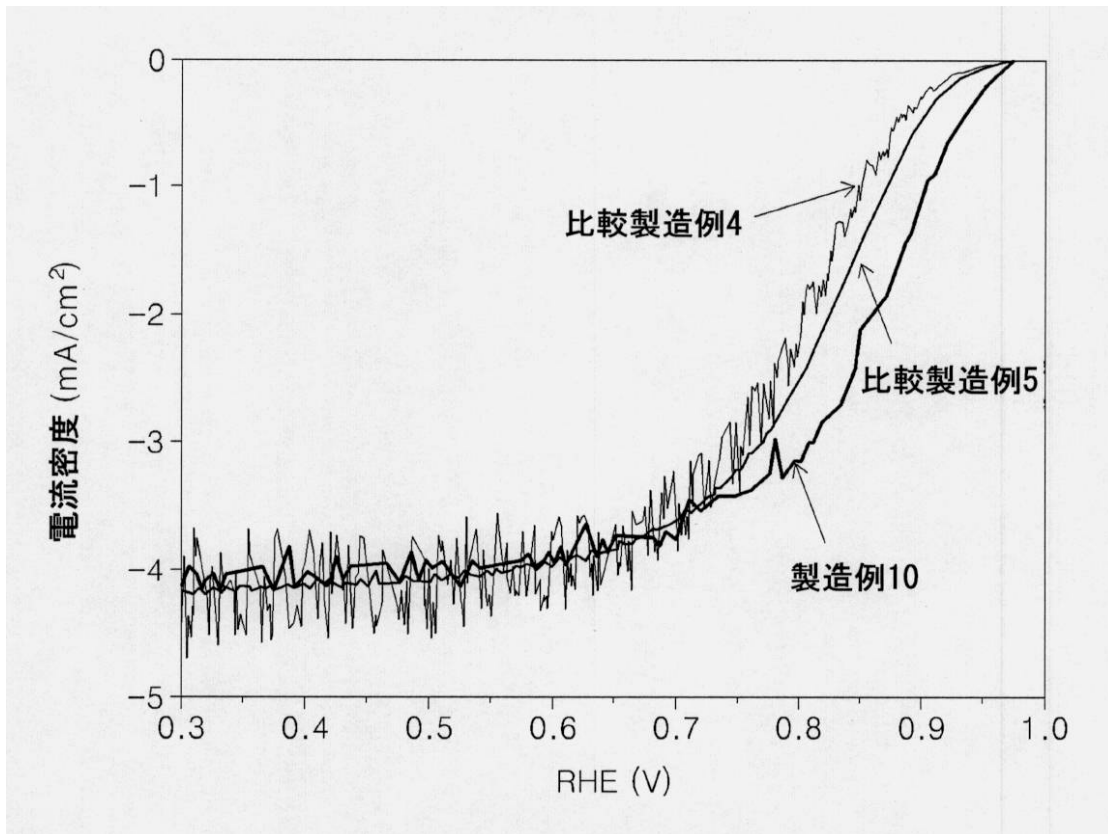
【図 10】



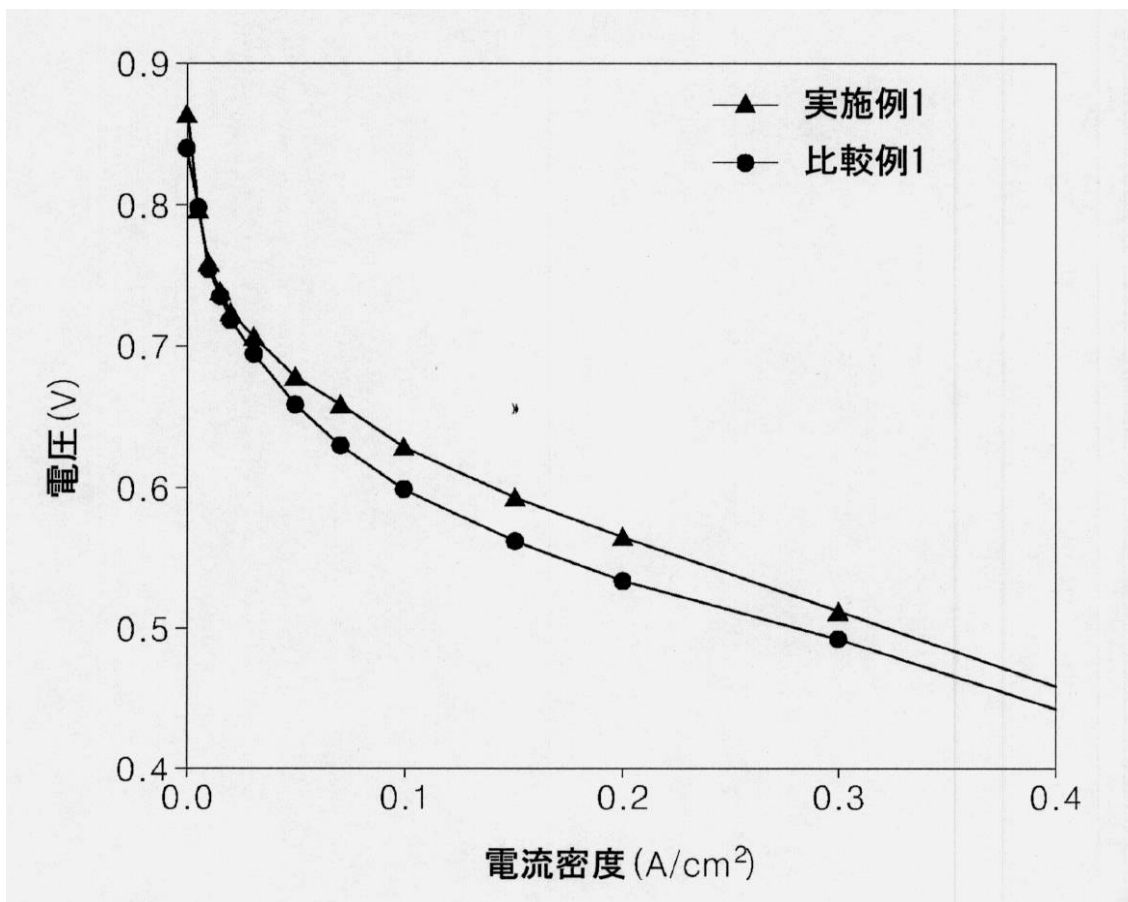
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
B 0 1 J 23/44 (2006.01)	B 0 1 J	23/44	M
B 0 1 J 23/42 (2006.01)	B 0 1 J	23/42	M
B 0 1 J 37/04 (2006.01)	B 0 1 J	37/04	1 0 2
H 0 1 M 4/90 (2006.01)	H 0 1 M	4/90	M
H 0 1 M 8/10 (2006.01)	H 0 1 M	8/10	
H 0 1 M 12/06 (2006.01)	H 0 1 M	12/06	D

- (72)発明者 晋 善雅
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山 1 4 - 1 番地 三星綜合技術院内
- (72)発明者 朴 燦鎬
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山 1 4 - 1 番地 三星綜合技術院内
- (72)発明者 李 康熙
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山 1 4 - 1 番地 三星綜合技術院内
- (72)発明者 權 京重
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山 1 4 - 1 番地 三星綜合技術院内

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA04A BA04B BA08A BA08B BB02A BB02B BB04A BB04B
BC18A BC18B BC22A BC22B BC43A BC43B BC56A BC56B BC59A BC59B
BC60A BC60B BC62A BC62B BC72A BC72B BC74A BC74B BC75A BC75B
CC32 DA05 EA07 EC28 FA02 FB06 FB14 FB17 FB30 FC08
5H018 AA06 AA07 AA10 BB01 BB06 BB12 BB17 DD10 EE03 EE05
EE10 EE12 HH08
5H026 AA06 AA08 CC03
5H032 AA02 AS02 AS12 BB02 BB07 BB10 CC16 EE01 EE02 EE15
HH06