

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5209474号

(P5209474)

(45) 発行日 平成25年6月12日 (2013. 6. 12)

(24) 登録日 平成25年3月1日 (2013. 3. 1)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 M	4/86	(2006.01)	HO 1 M	4/86	M
HO 1 M	4/88	(2006.01)	HO 1 M	4/88	K
HO 1 M	4/92	(2006.01)	HO 1 M	4/92	
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M	4/86	B
			HO 1 M	8/10	

請求項の数 14 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-522698 (P2008-522698)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成18年7月19日 (2006. 7. 19)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2009-502019 (P2009-502019A)		大韓民国・ソウル・150-721・ヤングデウングポグ・ヨイドードング・20
(43) 公表日	平成21年1月22日 (2009. 1. 22)	(74) 代理人	100110364
(86) 国際出願番号	PCT/KR2008/002816		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開番号	W02007/011153	(74) 代理人	100122161
(87) 国際公開日	平成19年1月25日 (2007. 1. 25)		弁理士 渡部 崇
審査請求日	平成20年3月13日 (2008. 3. 13)	(72) 発明者	ビュンウー・バク
(31) 優先権主張番号	10-2005-0065206		大韓民国・ソウル・151-744・グワナクグ・シリムードン・サン・56-1
(32) 優先日	平成17年7月19日 (2005. 7. 19)		・ソウル・ナショナル・ユニバーシティ・スクール・オブ・マテリアルズ・サイエンス・アンド・エンジニアリング
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		最終頁に続く

前置審査

(54) 【発明の名称】 電極触媒、電極触媒の製造方法及び触媒粒子の粗大化を抑制する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 担体と、

(b) 前記担体に担持され、触媒活性を有する金属または前記金属含有合金からなる触媒粒子、及び

(c) 前記触媒粒子同士の隙間及び前記担体と前記触媒粒子との接触部位とからなる群より選択された少なくとも一つの領域上に分散され、前記触媒より高い粗大化温度を有する粗大化抑制化合物と、

を含み、

前記粗大化抑制化合物 (c) が、アルミニウムリン酸系化合物であり、前記触媒活性を有する金属または前記金属含有合金 (b) より前記担体 (a) に対する親和度が高い、電極触媒。

【請求項 2】

前記粗大化温度は、結晶粒の成長が発生する温度であることを特徴とする請求項 1 に記載の電極触媒。

【請求項 3】

前記触媒粒子 (b) は、300℃以下の粗大化温度を有し、粗大化抑制化合物 (c) は、300℃以上の粗大化温度を有することを特徴とする請求項 1 に記載の電極触媒。

【請求項 4】

前記触媒活性を有する金属または金属含有合金粒子は、白金 (Pt)、ルテニウム (R

19

20

u)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、金 (Au)、銀 (Ag)、イリジウム (Ir)、及びオスミウム (Os) からなる群より選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の電極触媒。

【請求項5】

前記触媒活性を有する金属または金属含有合金粒子の粒径は、1ないし10 nmの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の電極触媒。

【請求項6】

前記粗大化抑制化合物がコーティングまたは分散された厚さは、1ないし5 nmの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の電極触媒。

【請求項7】

前記担体 (a) は、多孔性炭素、伝導性高分子、及び金属酸化物からなる群より選択されたことを特徴とする請求項1に記載の電極触媒。

19

【請求項8】

(a) 第1の触媒層を有する第1の電極と、
 (b) 第2の触媒層を有する第2の電極、及び
 (c) 前記第1の電極と前記第2の電極との間に介在した電解質膜と、
 を含んでなる燃料電池用膜電極接合体であって、
 第1の触媒層、第2の触媒層、または第1の触媒層及び第2の触媒層は、請求項1ないし7のいずれかに記載の電極触媒を含むことを特徴とする膜電極接合体 (MEA)。

【請求項9】

請求項8に記載の膜電極接合体 (MEA) を含む燃料電池。

20

【請求項10】

前記燃料電池は、水素イオン交換膜燃料電池 (PEMFC) であることを特徴とする請求項9に記載の燃料電池。

【請求項11】

(a) 触媒活性を有する金属または前記金属含有合金より粗大化温度の高い粗大化抑制化合物を溶媒に分散または溶解させて分散液または溶液を用意する段階と、

(b) 触媒活性を有する金属または前記金属含有合金からなる触媒粒子が担持された担体を段階 (a) で得られた分散液または溶液に添加及びコーティングした後、乾燥する段階、及び

(c) 前記段階 (b) で得られた乾燥物を熱処理する段階と、
 を含む、請求項1に記載の電極触媒の製造方法。

30

【請求項12】

前記段階 (b) で得られた分散液または溶液に触媒粒子が担持された担体を添加するに際し、触媒粒子に対する粗大化抑制化合物のモル比が1~5:1であることを特徴とする請求項11に記載の製造方法。

【請求項13】

前記熱処理温度は、触媒粒子の粗大化発生温度より低い範囲であることを特徴とする請求項11に記載の製造方法。

【請求項14】

担体に担持され、触媒活性を有する金属または前記金属含有合金からなる触媒粒子同士の隙間及び担体と触媒粒子との接触部位からなる群より選択された少なくとも一つの領域上に、前記触媒より粗大化温度の高い粗大化抑制化合物を分散させて前記触媒粒子の粗大化を抑制する方法であって、前記粗大化抑制化合物が、アルミニウムリン酸系化合物であり、前記触媒活性を有する金属または前記金属含有合金より前記担体に対する親和度が高い、方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学的性能を低下させることなく温度変化による金属触媒成分の粗大化

50

を防止することで優れた寿命特性を示す電極触媒及びその製造方法、並びに該電極触媒を含む燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、既存のエネルギー源を代替する無公害清浄エネルギー源で且つ次世代エネルギー源として多大な関心が集められ、それについての研究が盛んに行なわれている。燃料電池の基本概念は、水素と酸素との反応によって生成される電子の利用である。燃料電池は、水素などを含む燃料ガスと酸素などを含む酸化剤との化学反応エネルギーを電気エネルギーに直接変換して直流電流を生産する能力を有する電池として定義され、従来の電池とは異なって、外部から燃料と空気を供給して連続的に電気を生産する。燃料電池は、作動条件によってリン酸型燃料電池、アルカリ型燃料電池、水素イオン交換膜燃料電池、溶融炭酸塩燃料電池、ダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)と固体電解質燃料電池などに分けられる。特に、水素イオン交換膜燃料電池(proton exchange membrane fuel cell:PEMFC)は、エネルギー密度が大きく、常温でも使用が可能であることから、携帯用電源として脚光を浴びている。

10

【0003】

水素イオン交換膜燃料電池(PEMFC)は、負極で発生した水素イオンを高分子電解質膜を介して正極に伝達することで酸素と電子とが結合して水を生成し、この際に発生する電気化学エネルギーを利用するものである。水素イオン交換膜燃料電池は、低温で作動をすることから、その効率が他の燃料電池に比べて相対的に低い。よって、燃料電池の効率を高めるためには、白金担持カーボンを中心に触媒として製造し使用している。実際のところ、白金担持カーボン触媒を使用する場合、その特性が他の金属担持触媒を使用する場合に比べて遥かに優れた性能を示す。

20

【0004】

しかしながら、水素イオン交換膜燃料電池電極用触媒として使用される白金担持カーボンにおける、担持された白金の粒径が数nmに過ぎないことから、電気化学的反応の進行に伴い不安定になり、白金ナノ粒子の粗大化(coarsening)が生じるようになる。このような白金ナノ粒子の粗大化は、反応に必要な白金ナノ粒子の表面積を次第に減らしていくため、燃料電池の性能を低下させる一原因になる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上述した問題点を考慮して、担体上に存在する触媒活性成分、例えば白金または白金含有合金粒子同士の隙間及び/または上記担体と金属粒子との接触部位上に金属または金属含有合金粒子同士の粗大化を防止することができる化合物をコーティング及び/または分散させると、電気化学的性能を低下させることなく電極触媒成分の粗大化を防止することで燃料電池の寿命特性を向上することができるということを見つけた。

30

【0006】

そこで、本発明の目的は、構造的安定性によって優れた寿命特性を有する電極触媒及びその製造方法、並びに該電極触媒を含む燃料電池を提供することである。

40

【0007】

本発明の他の目的は、担体に担持された金属触媒の構造的安定性を図ることで、金属触媒成分の粗大化を防止する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、(a)担体と、(b)上記担体に担持され、触媒活性を有する金属または上記金属含有合金からなる触媒粒子、及び(c)上記触媒粒子同士の隙間及び担体と触媒粒子との接触部位からなる群から選択された少なくとも一つの領域上に分散され、上記触媒より高い粗大化温度を有する粗大化抑制化合物と、を含む電極触媒及びその製造方法、上記電極触媒を含む膜電極接合体(MEA)及び上記膜電極接合体を備える燃料電池、好ま

50

しくは、水素イオン交換膜燃料電池（PEMFC）を提供する。

【0009】

また、本発明は、担体に担持され、触媒活性を有する金属または上記金属含有合金からなる触媒粒子同士の間隙及び担体と触媒粒子との接触部位からなる群から選択された少なくとも一つの領域上に、上記触媒より粗大化温度の高い粗大化抑制化合物を分散させて上記触媒粒子の粗大化を抑制する方法を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、電極用触媒物質の粗大化抑制を極大化することができる位置上に上記触媒物質の粗大化を防止する化合物をコーティング及び／または分散させることで構造的安定性を図ることにより、電気化学的性能を低下させることなく優れた寿命特性を有する燃料電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明について詳しく説明する。

【0012】

本発明では、燃料電池に使われる電極触媒（例えば、白金担持カーボン）上に上記触媒活性成分より粗大化温度の高い化合物（粗大化抑制化合物）を分散させるが、触媒粒子の粗大化を抑制することができる特定の位置、すなわち触媒粒子同士の間隙、担体と触媒粒子との接触部位上に適切に分散させコーティングすることを特徴とする（図1参照）。このとき、粗大化温度は、結晶粒の成長が発生する温度のことを意味する。

【0013】

このような構造的特徴によって本発明より得られる効果としては、次のことが挙げられる。

【0014】

従来、燃料電池電極用触媒活性成分としての金属、例えば白金は、比表面積の増大により優れた触媒活性を示すために、主として数nmの小粒径の粒子状に存在し、これら触媒活性成分粒子は、電気化学的反応が進められるにつれてその構造が不安定になり、その結果、該粒子同士が固まってしまう粗大化現象が生じるようになる。このような触媒粒子の粗大化によって反応に必要な触媒粒子の表面が減少するため、結局として、燃料電池の性能低下を余儀なくされる。また、このような問題点を解決するために、触媒粒子の表面上に所定の化合物を導入したりすることもあった。しかし、このように粗大化抑制化合物が触媒粒子の表面に存在する場合、触媒粒子同士の電気抵抗の増大、触媒粒子の表面への水素イオン伝導度の低下がもたらされるのみならず、触媒反応に使用されるべき触媒粒子の表面が粗大化抑制化合物でコーティングされ、触媒反応面積の減少及びこれによる燃料電池の性能低下を余儀なくされていた。

【0015】

これに比べ、本発明では、粗大化抑制化合物を上記触媒活性粒子の表面の代わりに、粗大化抑制を極大化することができる特定の位置、すなわち触媒粒子同士の間隙、及び／または担体と触媒活性粒子との接触部位上にコーティング及び／または分散させることにより、電気化学的反応が進められるにつれて、仮に上記触媒活性粒子の構造が不安定になるとしても上記触媒粒子の粗大化現象が生じ難いように抑制することができ、このような構造的安定性から、電極触媒の熱的、構造的安定性の向上、燃料電池の性能低下の最小化及び寿命特性の向上を図ることができる。実際のところ、本願の実験例から触媒活性を有する金属または金属合金ナノ粒子の粗大化が減少することを確認することができた（表1参照）。

【0016】

本発明に係る、電極触媒、例えば担体に担持された触媒活性金属または上記金属含有合金からなる触媒粒子同士の間隙、及び／または担体と触媒粒子との接触部位上に均一に分散され、構造的安定性を図り得る粗大化抑制化合物としては、1) 触媒活性を有する金属

10

20

30

40

50

または金属含有合金粒子より高い粗大化温度を有する化合物であれば、特に制限されることなく使用可能である。例えば、前記貴金属元素の大半は、300℃以下の温度で粗大化が生じることで燃料電池の性能低下及び寿命低下をもたらすことから、できれば300℃以上の粗大化温度を有する化合物が好ましい。

【0017】

また、2) 上記粗大化抑制化合物としては、貴金属または金属含有合金粒子の触媒活性、すなわち電気化学的性能の低下をもたらす難いものが好ましい。とりわけ、上記金属触媒成分に対する親和度より優れた触媒担体に対する親和度を有するものがより好ましい。

【0018】

ここで、親和度とは、粗大化抑制化合物が析出（コーティング）され易い度合いのことをいう。すなわち、炭素表面と金属粒子（例えば、白金）の表面は、親水性の度合い、表面の酸化及び還元能力においてそれぞれ差があるため、これら表面の電気化学的特性と互いに異なる親和度を有する粗大化抑制化合物を使用する場合、金属表面でない特定の位置、例えば、金属粒子同士の間隙または金属粒子と担体との接触部位上だけに選択的に粗大化抑制化合物を位置させることができるようになる。

【0019】

前述した特性を有する化合物の非制限的な例としては、金属リン酸物、金属酸化物、金属窒化物、金属フッ化物 (Fluorides)、金属炭化物などがあり、このとき、上記金属は、当該分野に知られた通常の金属、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13属、14属、遷移金属などを含む。

【0020】

上記の化合物の具体的な例としては、アルミニウムリン酸系化合物、ジルコニウム酸化物、セリウム酸化物、シリコン酸化物、アルミニウム酸化物、またはこれらの混合物などがある。特に、金属リン酸系化合物は、不導体であると共に、その構造が稠密でなく且つ層厚が小さいことから、物質間の拡散を妨げないだけでなく電気化学的性能の低下をほとんどもたらさない。

【0021】

上記粗大化抑制化合物は、触媒活性を有する金属または金属含有合金粒子の表面、粒子同士の間隙、及び/または担体と触媒粒子との接触部位上に分散させるが、効率よい粗大化の防止効果を奏するためには、上記金属または金属含有合金粒子同士の間隙、及び/または担体と触媒粒子との接触部位上に分散させることが好ましい。上記化合物が分散された形態とその厚さには特に制限がなく、金属または金属含有合金粒子の粗大化を抑制することができる範囲内で調節可能である。できれば、1ないし5 nm程度の厚さ範囲が好ましい。

【0022】

本発明に係る電極触媒を構成する主な触媒活性成分 (b) としては、水素の酸化または酸素の還元が可能で、当該分野によく知られた通常の金属または上記金属含有合金であれば制限されることなく使用可能である。とりわけ、貴金属類、例えば白金 (Pt) または白金含有合金形態であることが好ましい。このとき、白金と合金を構成する金属の非制限的な例としては、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、金 (Au)、銀 (Ag)、イリジウム (Ir)、オスmium (Os)、またはこれらの2種以上の混合物形態などがある。

【0023】

上記金属触媒粒子の粒径は特に制限されないが、1ないし10 nmの範囲が好ましく、より好ましくは、1.5ないし5 nmの範囲である。また、金属触媒活性粒子を含む電極触媒としては、当該分野に知られた通常の担体に担持された形態のものを使用することができるが、上記の金属成分だけからなるものも本発明の範疇に属する。

【0024】

本発明に係る電極触媒を構成する担体 (a) は、広い表面積を用いて貴金属触媒を広く分散させ、金属触媒だけでは得られ難い熱的及び機械的安定性などの物理的性質を向上す

10

20

30

40

50

るために使用するものである。例えば、当該分野において通常に用いられる微粒子の支持体にコーティングするか、その他の方法を適用することができる。使用可能な担体としては、多孔性炭素、伝導性高分子、または金属酸化物などがある。

【0025】

多孔性炭素としては、活性炭、炭素繊維、黒鉛繊維、または炭素ナノチューブなどが使用可能であり、伝導性高分子としては、ポリビニル・カルバゾール(polyvinylcarbazole)、ポリアニリン(polyaniline)、ポリピロール(polypyrrole)、またはこれらの誘導体を使用することができる。また、金属酸化物としては、タングステン、チタン、ニッケル、ルテニウム、タンタル、またはコバルト酸化物からなる群より選択された少なくとも1種の金属酸化物を使用することができる。

10

【0026】

上記担体の大きさは、特に制限されないが、0.01ないし10 μm が好ましく、より好ましくは、0.05ないし0.5 μm である。

【0027】

本発明に係る電極触媒は、電極触媒の特定の位置上に粗大化抑制化合物が均一に分散されて存在するという点を除いては、当該分野における通常の方法にて製造することができる。その一実施例を挙げると、(a)触媒活性を有する金属または上記金属含有合金より粗大化温度の高い粗大化抑制化合物を溶媒に分散または溶解させて分散液または溶液を用意する段階と、(b)触媒活性を有する金属または上記金属含有合金からなる触媒粒子が担持された担体を段階(a)で得られた分散液または溶液に添加及びコーティングした後

20

に乾燥する段階、及び(c)上記段階(b)で得られた乾燥物を熱処理する段階と、を含んでなる方法がある。

【0028】

まず、1)触媒活性を有する金属または金属含有合金より粗大化温度の高い化合物が溶媒に分散または溶解されたコーティング液を用意する。このとき、コーティング液は、溶液または均質な懸濁液状態の全てのものを含む。

【0029】

使用可能な粗大化抑制化合物としては、前述したとおりのものがあり、溶媒としては、上記提示された化合物を溶解または分散させることができるあらゆる種類のものが使用可能であるが、中でも蒸留水が好ましい。一例として、コーティング液は、アルミニウムリン酸系化合物またはアルミニウムとリン酸をそれぞれ含有する前駆体化合物、例えば、アルミニウム窒酸塩($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)とリン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)を蒸留水に溶解させて調製することができる。

30

【0030】

2)上記のようにして得られたコーティング液に触媒粒子が担持された担体、例えば白金担持カーボンを投入した後にコーティング及び乾燥を実施する。

【0031】

前述した担体に担持された触媒活性金属または金属含有粒子は、当該分野において通常に用いられる方法、例えば、沈殿法、コロイド法などによって調製すればよく、その方法に特に制限はない。例えば、担体を溶媒に分散させて調製した担体分散液に触媒活性金属前駆体または金属含有前駆体化合物、または選択的に還元剤、pH調節剤を添加して反応させた後に、得られた粉体を乾燥すればよい。

40

【0032】

上記コーティング液(分散液または溶液)に触媒粒子が担持された担体を添加する場合、触媒粒子に対する上記粗大化抑制化合物のモル比は、1~5:1であることが好ましく、とりわけ2~3:1が好ましい。モル比が1:1未満の場合は、触媒粒子が少量分布し、低調な触媒活性を示し得る。すなわち、粗大化抑制化合物の濃度が高くなると、最適な粗大化抑制を示し得る特定の位置、すなわち触媒粒子同士の隙間、担体と触媒粒子との接触部位以外の、触媒粒子の表面までも粗大化抑制化合物が位置するようになる。これは、粗大化抑制化合物が触媒粒子の表面に存在することによってもたらされる前述した問題

50

点、例えば、触媒粒子同士の電気抵抗の増大、触媒粒子の表面への水素イオン伝導度の低下、触媒反応面積の減少による燃料電池の性能低下につながり得る。また、5：1を超える場合、粗大化を防止する化合物より触媒粒子が多量存在することから、粗大化防止の効果があまり期待できない。

【0033】

このとき、コーティング法としては、特に制限されることなく、当該分野に知られた通常の方法を用いればよい。また、乾燥法も特に制限されないが、90℃以下で数時間にかけて乾燥し、コーティング液に使われた蒸留水を完全に蒸発させることが好ましい。

【0034】

3) 上記のように担体に担持された触媒活性を有する金属または金属含有合金粒子の表面または上記粒子同士の隙間上に所定の厚さの粗大化防止化合物を分散させた後、熱処理を施すことにより、構造的に安定した本発明に係る電極触媒の製造が完了する。

【0035】

このように熱処理を施すと、電極触媒中の粗大化抑制化合物の構造がより安定するのみならず、担体と粗大化抑制化合物との結合も一層安定化する。また、電極触媒の使用条件において反応を阻害し得る微量の不純物を完全に除去する効果がある。このとき、熱処理工程は、触媒活性を有する金属または上記金属含有合金からなる触媒粒子の粗大化発生温度より低い範囲であれば、特に制限はなく、例えば、110ないし300℃の範囲で2ないし4時間にかけて実施することができる。

【0036】

上記電極触媒を製造する工程は、水系コーティング液を利用して行なわれ、且つ熱処理時間が比較的短いことから製造工程の単純化が図られており、このような製造工程の単純化を通じて既存の工程に容易に適用することができ、コスト低減の効果も得られるという長所がある。

【0037】

本発明は、上記のようにして製造された電極触媒を含む燃料電池用電極を提供する。

【0038】

燃料電池用電極は、例えば、気体拡散層と触媒層で構成されることができ、触媒層だけで構成されることもできて、気体拡散層上に触媒層が形成された組合形態も可能である。

【0039】

本発明に係る燃料電池用電極は、当該分野に知られた通常の方法にて製造すればよく、その一実施例を挙げると、上記電極触媒を水素イオン伝導度の高い高分子物質及び触媒分散を増進させる混合溶媒を含む触媒インクと混合してスラリーを調製した後、プリンティング、吹き付け、ローリングまたはブラッシングなどの方法にてカーボン紙に塗布及び乾燥して製造することができる。

【0040】

また、本発明は、(a) 第1の触媒層を有する第1の電極と、(b) 第2の触媒層を有する第2の電極、及び(c) 第1の電極と第2の電極との間に介在した電解質膜とを含む燃料電池用膜電極接合体であって、第1の触媒層、第2の触媒層、または第1の触媒層及び第2の触媒層が、前述した電極触媒を含むことを特徴とする燃料電池用膜電極接合体 (membrane electrode Assembly:MEA) を提供する。

【0041】

このとき、第1の電極及び第2の電極のいずれか一方は正極であり、他方は負極である。

【0042】

膜電極接合体(MEA)は、燃料と空気との電気化学触媒反応が起きる電極と水素イオンの伝達が起きる高分子膜の接合体を意味するものであって、触媒電極と電解質膜が接着された単一の一体型ユニットである。

【0043】

上記燃料電池用膜電極接合体は、負極の触媒層と正極の触媒層が電解質膜に接触する形態からなり、当該分野に知られた通常の方法にて製造することができる。一例として、負極と正極との間に電解質膜を位置させた後、約140℃程度の温度を保ちながら、油圧で作動する2枚の熱板で挟み込んで圧力を加えて加熱圧着することにより製造することができる。

【0044】

電解質膜としては、例えば、水素イオン伝導性、フィルムを形成できる程度の機械的強度及び高い電気化学的安定性を有するものであれば、特に制限されることなく使用することができる。その非制限的な例としては、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があり、フルオロビニルエーテル部分は、水素イオンを伝導する機能を有する。

10

【0045】

さらに、本発明は、上記膜電極接合体(MEA)を含む燃料電池を提供する。

【0046】

このとき、上記燃料電池を構成する全ての材料は、本発明において調製した電極用触媒を除いては、当該分野に知られた通常の方法の燃料電池、好ましくは、水素イオン交換膜燃料電池分野において使用される全ての材料が使用可能である。また、燃料電池の製造方法は、特に制限されることなく、当該分野に知られた通常の方法にて上記製造された膜電極接合体(MEA)とバイポーラ板とで構成して製造することができる。

【0047】

上記燃料電池としては、前述したように酸素の還元反応と水素の酸化反応を採択する水素イオン交換膜燃料電池(PEMFC)が好ましいが、これに制限されることではない。

20

【0048】

さらに、本発明は、担体に担持され、触媒活性を有する金属または上記金属含有合金からなる触媒粒子同士の隙間及び担体と触媒粒子との接触部位からなる群より選択された少なくとも一つの領域上に、上記触媒より粗大化温度の高い粗大化抑制化合物を分散させて上記触媒粒子の粗大化を抑制する方法を提供する。

【0049】

実際に、本願において実施した粗大化抑制法によれば、温度が上昇したにもかかわらず、触媒活性を有する金属または金属含有合金粒子の粗大化が防止されることを確認することができた。

30

【0050】

以下、本発明の理解を助けるために好適な実施例を挙げるが、下記実施例は、本発明を例示するためのものに過ぎず、本発明の範囲が下記実施例に限定されることではない。

【0051】

[実施例1~2]

(実施例1)

(1-1. アルミニウムリン酸系化合物がコーティングされた白金担持カーボン触媒の調製)

所定量の蒸留水にリン酸アンモニウムを添加して十分に攪拌して溶かした後、アルミニウム窒酸塩を添加して同じく十分に攪拌した。このとき、リン酸アンモニウムとアルミニウム窒酸塩の重量比は、0.38:1になるようにした。反応が進められるにつれてアルミニウムリン酸系化合物が形成されつつ、白い色を呈するコーティング液が得られ、このコーティング液に平均粒径2.6nm程度の白金粒子を担持した所定量の白金担持カーボンを入れた。このとき、白金とアルミニウムリン酸系化合物とのモル比を3:1に合わせた。コーティングされた白金担持カーボンを90℃以下のオープンで完全に乾燥した後、200℃で2時間にかけて熱処理を施してアルミニウムリン酸系化合物が白金担持カーボン表面上にコーティングされるようにした。

40

【0052】

(1-2. 電極の製造)

50

実施例 1-1 で得られたアルミニウムリン酸系化合物でコーティングされた白金担持カーボンを高い水素イオン伝導性を有するナフィオン・インクと混合し、それをカーボン電極に塗布して酸素極の電極を用意し、燃料極の方には、Johnson-Matthey 社の商用触媒 (Hispec 9100) を利用して、同方法にて燃料極の電極を用意した。このとき、酸素極の電極側の白金担持量は、 0.25 mg Pt/cm^2 にし、また、燃料極の電極側の白金担持量は、 0.5 mg Pt/cm^2 にした。

【0053】

(1-3. 膜電極接合体 (MEA) の製造)

上記実施例 1-2 で得られた両電極の間にナフィオン電解質膜を熱的、機械的に挟み込んで膜電極接合体を製造し、これを利用して水素イオン交換膜燃料電池を製造した (図 2 参照)。

19

【0054】

(実施例 2)

熱処理温度を 200°C から 300°C に変更したことを除いては、上記実施例 1 と同方法にて電極触媒、膜電極接合体及び水素イオン交換膜燃料電池を製造した。

【0055】

(比較例 1)

アルミニウムリン酸系化合物でコーティングしていない白金担持カーボン触媒を使用したことを除いては、上記実施例 1 と同方法にて膜電極接合体及びこれを含む燃料電池を製造した。

20

【0056】

(実験例 1. 電極触媒の X 線回折分析)

本発明に係る電極触媒に対する分析を下記のように遂行した。

【0057】

試料は、上記実施例 1 及び実施例 2 で得られたアルミニウムリン酸系化合物でコーティングされた白金担持カーボン触媒を使用し、対照群としてコーティングされていない白金担持カーボン触媒を使用した。

【0058】

図 3 は、X 線回折分析を通じて担体上に担持された白金の結晶構造を分析した結果を示す図であって、このとき、Pt (111) ピークの広さは、白金の粒径と連関があり、ピークの幅が広いほど白金の粒径が小さいことを意味する。 200°C で熱処理を施された実施例 1 の電極触媒では、粗大化抑制化合物としての金属リン酸系化合物のコーティング効果によって白金粒子の成長、すなわち粗大化が抑制されることが見られる。また、 300°C で熱処理を施された実施例 2 の場合、ピークがわずかに細くなっているように見られるが、これは、白金粒子同士の粗大化が一部発生したことを示す (図 3 参照)。

30

【0059】

(実験例 2. 電極触媒の粗大化傾向の評価)

本発明に係る電極触媒の粗大化傾向を評価するために、下記のような実験を遂行した。

【0060】

実施例 1 で得られたアルミニウムリン酸系化合物でコーティングされた白金担持カーボン触媒と比較例 1 のコーティングされていない白金担持カーボン触媒を使用し、これら電極触媒に存在する白金ナノ粒子の粒径を常温から 300°C まで温度を変化させながら、その粒径の変化を測定した。これに関する結果は、下記の表 1 のとおりである。

40

【0061】

実験の結果、コーティングされていない一般の触媒形態である比較例 1 の電極触媒は、 300°C で白金ナノ粒子の粒径が 4.8 nm 程度と大きくなっていることが分かるが、これは、温度の上昇によって白金ナノ粒子の粗大化が発生したということを示す。これに比べ、アルミニウムリン酸系化合物でコーティングされた実施例 1 の電極触媒は、高い温度でも白金の粗大化がほとんど発生することなく抑制されていることを確認することができた (表 1 参照)。

50

【0062】

【表1】

【表1】

温度 (°C)	電極触媒中の白金ナノ粒子の粒径 (nm)	
	比較例1	実施例1
常温	2.62 nm	2.62 nm
200°C	3.50 nm	2.70 nm
300°C	4.80 nm	3.22 nm

10

【0063】

(実験例3. 燃料電池の性能の評価)

本発明に係る電極触媒を利用した単位電池の性能テストを、下記のとおり実施した。

【0064】

実施例1で得られた単位電池の両電極に空気と水素を供給し、次いで、単位電池の両端にかかっている電圧を変えながら電流密度と電力密度を測定し、その結果を図4に示した。

20

【0065】

実験の結果、実施例1の電極触媒は、0.65Vで0.27A/cm²の電流密度と0.17W/cm²の電力密度を示した。これは、酸素極の電極側の白金担持量が0.25mgPt/cm²であることを考慮するとき、一般的な高分子電解質燃料電池用膜電極接合体と同等な性能を有するということが確認することができた(図4参照)。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】本発明による電極触媒の表面状態を示す模式図である。

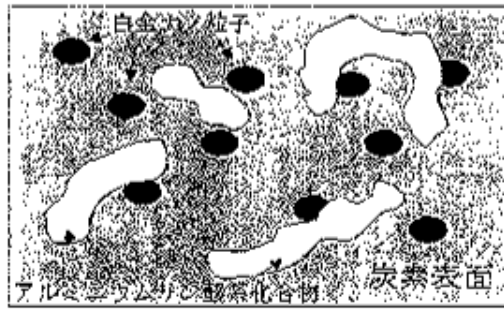
【図2】水素イオン交換膜燃料電池の模式図である。

【図3】実施例1及び2に係るアルミニウムリン酸系化合物でコーティングされた白金担持カーボン触媒と比較例1に係るアルミニウムリン酸系化合物でコーティングされていない白金担持カーボン触媒をそれぞれ利用して分析したX線回折結果図である。

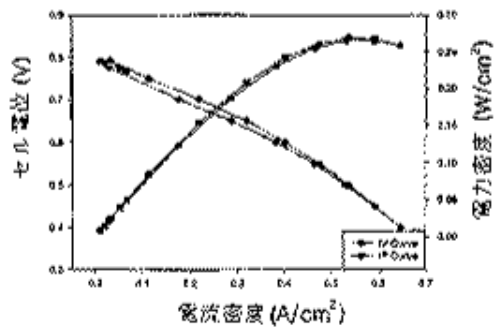
30

【図4】実施例1に係るアルミニウムリン酸系化合物でコーティングされた白金担持カーボン触媒を利用した燃料電池の性能グラフである。

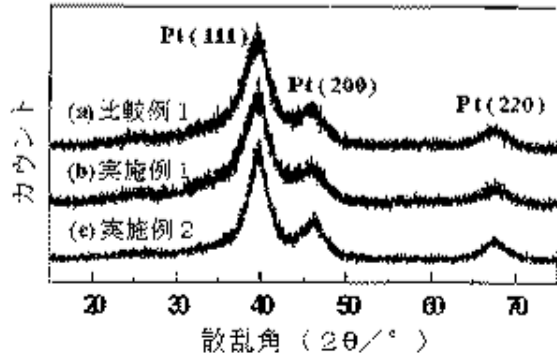
【図1】



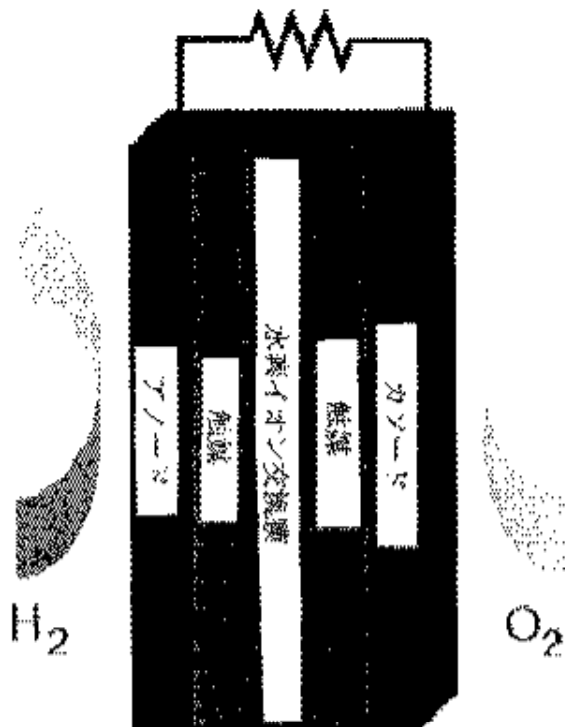
【図4】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 チュンジョン・キム
大韓民国・ソウル・151-744・グワナクグ・シリムードン・サン・56-1・ソウル・ナショナル・ユニバーシティ・スクール・オブ・マテリアルズ・サイエンス・アンド・エンジニアリング
- (72)発明者 ミュンゲー・カン
大韓民国・ソウル・151-744・グワナクグ・シリムードン・サン・56-1・ソウル・ナショナル・ユニバーシティ・スクール・オブ・マテリアルズ・サイエンス・アンド・エンジニアリング
- (72)発明者 ジン・ナン・バク
大韓民国・ソウル・136-756・ソンブクグ・ドナンードン・632・ポングリム・アパートメント・104-702
- (72)発明者 ヒュク・キム
大韓民国・ソウル・136-751・ソンブクグ・ドナンードン・(番地なし)・ハンシン・アパートメント・106-603
- (72)発明者 ミン・スク・キム
大韓民国・デジョン・302-280・ソグ・ウォルピョン2ドン・(番地なし)・ムジゲ・アパートメント・107-1103

審査官 渡部 朋也

- (56)参考文献 特開2003-080077 (JP, A)
特開2005-005257 (JP, A)
特開平09-167620 (JP, A)
特開2005-034779 (JP, A)
特開2005-174869 (JP, A)
特開2004-197130 (JP, A)
特開2005-276888 (JP, A)
特開昭59-008273 (JP, A)
特開平10-055807 (JP, A)
特開2005-078978 (JP, A)
特開2003-346814 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86-4/98