

(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2006-100141

(P2006-100141A)

(43) 公開日 平成18年4月13日(2006.4.13)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 8/06 (2006.01)		HO 1 M 8/06	Z	5 HO 2 6
HO 1 M 8/10 (2006.01)		HO 1 M 8/10		5 HO 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-285454 (P2004-285454)	(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	平成16年9月29日 (2004. 9. 29)		株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(74) 代理人	100058479
			弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 付臭剤、燃料電池用液体燃料及び燃料電池

(57) 【要約】

【課題】臭気拡散速度と許容希釈倍率が高く、かつ吸着率が小さい付臭剤と、この付臭剤を備えた燃料電池用液体燃料及び燃料電池とを提供することを目的とする。

【解決手段】ピリジン誘導体と、立体化合物とを含有することを特徴とする付臭剤。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ピリジン誘導体と、立体化合物とを含有することを特徴とする付臭剤。

【請求項 2】

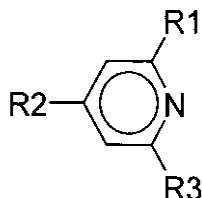
前記ピリジン誘導体は、硫黄元素を含む官能基と、酸性官能基と、塩基性官能基とを有することを特徴とする請求項 1 記載の付臭剤。

【請求項 3】

前記ピリジン誘導体は、下記化 1 で表される構造式を有することを特徴とする請求項 1 記載の付臭剤。

【化 1】

10



但し、R 1 は硫黄元素を含む官能基で、R 2 は酸性官能基であり、R 3 は塩基性官能基である。

【請求項 4】

前記 R 1 はチオール基を含む官能基であることを特徴とする請求項 3 記載の付臭剤。

20

【請求項 5】

前記 R 2 は、カルボキシル基、スルホン酸基及び燐酸基よりなる群から選択される少なくとも 1 種類を含む酸性官能基であることを特徴とする請求項 3 記載の付臭剤。

【請求項 6】

前記酸性官能基は、カルボキシル基を含有し、かつ炭素数が 1 以上、6 以下であることを特徴とする請求項 5 記載の付臭剤。

【請求項 7】

前記酸性官能基の炭素数は 1 以上、3 以下であることを特徴とする請求項 6 記載の付臭剤。

【請求項 8】

前記 R 3 は、アミノ基を含む塩基性官能基であることを特徴とする請求項 3 記載の付臭剤。

30

【請求項 9】

前記立体化合物は、4 つの炭素原子により囲まれた平面とこの平面内に含まれない少なくともひとつの炭素原子とを有する立体構造を持つ炭素数が 5 ~ 20 の炭化水素化合物か、前記炭化水素化合物の誘導体であることを特徴とする請求項 1 記載の付臭剤。

【請求項 10】

前記炭化水素化合物の炭素数は 8 ~ 14 であることを特徴とする請求項 9 記載の付臭剤。

【請求項 11】

前記炭化水素化合物の誘導体は、炭素数が 6 以下 (0 を含む) の官能基を有することを特徴とする請求項 9 記載の付臭剤。

40

【請求項 12】

前記官能基の炭素数は 1 ~ 3 であることを特徴とする請求項 11 記載の付臭剤。

【請求項 13】

前記立体化合物は、アダマンタンもしくはその誘導体であることを特徴とする請求項 1 記載の付臭剤。

【請求項 14】

前記ピリジン誘導体と前記立体化合物との混合比は、重量比 (ピリジン誘導体 P : 立体化合物 T) で 40 : 60 ~ 60 : 40 の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の付臭

50

剤。

【請求項 15】

液体燃料と、前記液体燃料に溶解された付臭剤とを含有することを特徴とする燃料電池用液体燃料。

【請求項 16】

前記付臭剤は、ピリジン誘導体と、立体化合物とを含有することを特徴とする請求項 15 記載の燃料電池用液体燃料。

【請求項 17】

前記液体燃料中の前記付臭剤の濃度は 10 重量 % 以下であることを特徴とする請求項 15 記載の燃料電池用液体燃料。

【請求項 18】

前記液体燃料は、メタノールを含有することを特徴とする請求項 15 記載の燃料電池用液体燃料。

【請求項 19】

アノードと、
カソードと、
前記アノード及び前記カソードの間に配置される固体電解質膜と、
前記アノードに供給され、付臭剤を含む液体燃料と
を具備することを特徴とする燃料電池。

【請求項 20】

前記付臭剤は、ピリジン誘導体と、立体化合物とを含有することを特徴とする請求項 19 記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ある液体が漏洩した場合、人間がその臭いを嗅ぐと嫌になることによって混合されていた液体が危険物であることを知らしめることが可能な付臭剤と、この付臭剤を含む燃料電池用液体燃料と、この液体燃料を備えた燃料電池とに関するものである。

【背景技術】

【0002】

天然ガス、都市ガス、工業用ガス、液化石油ガス等の燃料ガス、あるいはガソリン、ナフサ、灯油用の液体燃料は臭気が極めて弱いので、これらの燃料ガスの漏洩による引火、爆発または中毒等の災害を未然に防止するための最も簡便な方法として、かかる燃料ガスにその漏洩を人間の臭覚で容易に感知し得るように、特有の臭気を有する付臭剤を添加することが従来から行われている。上記燃料に添加する付臭剤として、メルカプタン類、スルフィド類が使用されてきた。かかるメルカプタン類、スルフィド類は、硫黄化合物であり、燃料の燃焼の際に亜硫酸ガス等の発生源となるので、あまり好ましくない。

【0003】

一方、燃料電池に用いる燃料として水素ガス、メタノール等のアルコール系燃料などがある。これら燃料電池用燃料に対しても、漏洩による引火、爆発または中毒等の災害を未然に防止するための方法が必要と考えられている。

【0004】

例えば特許文献 1 は、燃料電池用の水素燃料に対し添加して用いる付臭剤を開示している。特許文献 2 には、特定構造のエーテル、エステルもしくはローズオキサイドを燃料電池用燃料付臭剤として使用することが記載されている。一方、特許文献 3 には、20 で液体の特定構造を有するエチリデンシクロヘキサン及びその炭化水素誘導体、ならびに 20 で液体の特定構造を有するテトラヒドロインデン及びその炭化水素誘導体の少なくとも 1 種を沸点 300 以下でかつ融点 20 以下の燃料中に含有させた燃料用付臭剤が開示されている。

【0005】

10

20

30

40

50

しかしながら、特許文献 2 に記載されている付臭剤は、燃料電池のアノードもしくはカソードに含まれる触媒を被毒する恐れがある。一方、特許文献 1 及び特許文献 3 に記載された付臭剤では、臭気拡散速度が十分でなかった。

【0006】

ところで、特許文献 4 には、容積当たりの真発熱量が $33,000 \text{ J/cm}^3$ 以上であり、かつ炭素/水素のモル比が 0.52 以下である燃料油を改質することにより燃料である水素を効率良く製造することが記載されている。この燃料油の一例としてアダマンタンが開示されている。

【特許文献 1】特開 2003-155488 号公報

【特許文献 2】特開 2002-60766 号公報

10

【特許文献 3】特開 2003-327982 号公報

【特許文献 4】特開 2001-214179 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、臭気拡散速度と許容希釈倍率が高く、かつ吸着率が小さい付臭剤と、この付臭剤を備えた燃料電池用液体燃料及び燃料電池とを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る第 1 の態様によれば、ピリジン誘導体と、立体化合物とを含有することを特徴とする付臭剤が提供される。

20

【0009】

本発明に係る第 2 の態様によれば、液体燃料と、前記液体燃料に溶解された付臭剤とを含有することを特徴とする燃料電池用液体燃料が提供される。

【0010】

本発明に係る第 3 の態様によれば、アノードと、カソードと、前記アノード及び前記カソードの間に配置される固体電解質膜と、前記アノードに供給され、付臭剤を含む液体燃料とを具備することを特徴とする燃料電池が提供される。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、臭気拡散速度と許容希釈倍率が高く、かつ吸着率が小さい付臭剤と、この付臭剤を備えた燃料電池用液体燃料及び燃料電池と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】

【0012】

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ピリジン誘導体と立体化合物との混合物を含有する付臭剤によると、少量でも十分な臭気を得ることができ、同時に配管や容器等への吸着率を低減できることを見出し、本発明に至ったのである。

【0013】

40

すなわち、下記化 2 に示す構造を有するピリジン誘導体に、4 つの炭素原子により囲まれた平面とこの平面内に含まれない少なくともひとつの炭素原子とを有する立体構造を持つ炭素数が 5 ~ 20 の炭化水素化合物もしくはその誘導体を添加すると、得られた混合物は高い揮発性を有し、臭気拡散速度を改善することができる。

【0014】

また、この混合物は、官能基 R_1 , R_2 , R_3 とピリジン環と立体化合物との相乗効果により一般的な臭気とは明らかに異なる強い臭気を発するため、希釈倍率を高くしても十分な臭気を得ることができる。

【0015】

ところで、付臭剤を輸送もしくは収容するための配管や容器などは、一般的に SUS な

50

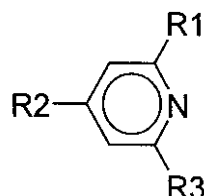
どの金属あるいは樹脂（例えばフッ素樹脂、シリコン樹脂）などから形成されているため、表面に微細な凹凸と微弱な電荷を有している。上記混合物は、電荷の偏りが小さく、かつ分子サイズが小さいことから、配管や容器等への吸着率を小さくすることができ、輸送に伴うロスを少なくすることができる。

【0016】

さらに、この混合物を含有する付臭剤を燃料電池用液体燃料の付臭剤として使用すると、高い希釈倍率での大きな臭気拡散速度と低い吸着率とを実現しながら、電極触媒への被毒が少ないことを見出した。従って、本発明の付臭剤を燃料電池に使用することにより、発電性能を損なうことなく、液体燃料の漏洩という危険を顕著に知らしめることが可能になる。

10

【化2】



【0017】

但し、R1は硫黄元素を含む官能基で、R2は酸性官能基であり、R3は塩基性官能基である。また、官能基R1、R2及びR3の位置は、化2に示すものに限定されず、例えばR1とR2が入れ替わっていたりすることを許容する。

20

【0018】

以下、ピリジン誘導体及び立体化合物について詳しく説明する。

【0019】

（ピリジン誘導体）

官能基R1は、硫黄元素を含むものである。強い不快臭を得るためには、R1はチオール基を含む官能基であることが好ましい。官能基R1の炭素数は、12以下（0を含む）にすることが望ましい。これは、炭素数が12を超えると、ピリジン誘導体の分子サイズが大きくなるため、配管や容器などへの吸着率が大きくなる恐れがあるからである。

【0020】

官能基R2は、酸性官能基である。高い希釈倍率でも大きな臭気拡散速度を得るためには、R2は、カルボキシル基、スルホン酸基及び燐酸基よりなる群から選択される少なくとも1種類を含む酸性官能基であることが好ましい。中でも、カルボキシル基が好ましい。

30

【0021】

カルボキシル基を含む官能基R2の炭素数は1以上、6以下であることが望ましい。これは、炭素数が6を超えると、ピリジン誘導体の分子サイズが大きくなるため、配管や容器などへの吸着率が大きくなる恐れがあるからである。より好ましい炭素数は、1以上、3以下である。

【0022】

官能基R3は、塩基性官能基である。高い希釈倍率でも大きな臭気拡散速度を得るためには、R3は、アミノ基を含む塩基性官能基であることが好ましい。

40

【0023】

アミノ基を含む塩基性官能基R3としては、例えば、-NH₂、脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基等を挙げることができる。また、一級、二級、三級のいずれのアミノ基も使用可能である。

【0024】

塩基性官能基R3の炭素数は、10以下（0を含む）にすることが望ましい。これは、炭素数が10を超えると、ピリジン誘導体の分子サイズが大きくなるため、配管や容器などへの吸着率が大きくなる恐れがあるからである。

50

【 0 0 2 5 】

ピリジン誘導体は、酸性官能基 R 2 と塩基性官能基 R 3 を有しているため、もともと電荷の偏りが小さいが、酸性官能基 R 2 をカルボキシル基とし、かつ塩基性官能基 R 3 を N H₂ 基にすることによって、十分な電荷中和効果を得ることが可能である。この R 2 と R 3 の組み合わせにおいて、官能基 R 1 を S H 基にすることによって、ピリジン誘導体の分子サイズが小さくなるため、配管等への吸着率をより低くすることができる。

【 0 0 2 6 】

(立体化合物)

立体化合物は、4つの炭素原子により囲まれた平面とこの平面内に含まれない少なくともひとつの炭素原子とを有する立体構造を持つ炭素数が 5 ~ 20 の炭化水素化合物 R 4 が、炭化水素化合物 R 4 の誘導体が望ましい。このような立体化合物を前述したピリジン誘導体に溶解させることにより、高い希釈濃度でも強く特異性の高い臭気を発することが可能になる。

10

【 0 0 2 7 】

炭化水素化合物 R 4 の炭素数を 5 未満にすると、上述した立体構造を取ることができなくなる。一方、炭素数が 20 を超えるものは、分子サイズが大きいために付臭剤の配管等への吸着率を上昇させる恐れがある。また、立体化合物のピリジン誘導体への溶解性が低下するため、臭気拡散速度もしくは許容希釈倍率が不十分となる恐れがある。より好ましい炭素数は 8 ~ 14 である。

【 0 0 2 8 】

炭化水素化合物 R 4 の誘導体は、下記 (A) 式で表される構造式を有するものが望ましい。

20

【 0 0 2 9 】

R 4 R 5 (A)

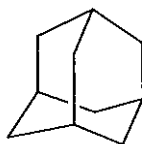
置換基 R 5 は、炭素数が 6 以下 (0 を含む) の官能基であることが望ましい。置換基 R 5 の炭素数が 6 を超えると、立体化合物の分子サイズが大きくなって付臭剤の配管等への吸着率を上昇させる恐れがあり、また、立体化合物のピリジン誘導体への溶解性が低下して臭気拡散速度もしくは許容希釈倍率が不十分となる恐れがあるからである。より好ましい炭素数は、1 ~ 3 である。

【 0 0 3 0 】

立体化合物の具体例としては、アダマンタンのような脂環式炭化水素と、これら脂環式炭化水素の誘導体を挙げることができる。中でも、アダマンタン及びその誘導体は、昇華性が高いために臭気拡散速度向上効果が大きい。また、アダマンタン及びその誘導体は、官能基 R 1 が S H 基、酸性官能基 R 2 がカルボキシル基、塩基性官能基 R 3 が N H₂ 基であるピリジン誘導体との相乗効果によって特異的な臭気を発することが可能であると同時に、付臭剤の配管等への吸着率をより低く抑えることができる。アダマンタンの構造式を下記化 3 に示す。

30

【 化 3 】



40

【 0 0 3 1 】

ピリジン誘導体と立体化合物との混合比は、重量比 (ピリジン誘導体 P : 立体化合物 T) で 40 : 60 ~ 60 : 40 の範囲であることが望ましい。この範囲にした際に十分な効果を得られるからである。さらに好ましい重量比 P : T は 45 : 55 ~ 55 : 45 である。

【 0 0 3 2 】

ピリジン誘導体に立体化合物を溶解させたものを付臭剤として使用しても良いが、有機溶剤にピリジン誘導体と立体化合物を溶解させた溶液を付臭剤として使用することが可能

50

である。有機溶剤としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素を使用することが可能である。

【0033】

付臭剤の好適な用途として、燃料電池用液体燃料が挙げられる。液体燃料を使用する燃料電池の一例として、直接メタノール型燃料電池が挙げられる。直接メタノール型燃料電池は、アノード触媒層を含むアノードと、カソード触媒層を含むカソードと、アノード及びカソードの間に配置される固体電解質膜とを備えるものである。アノードに供給される液体燃料には、メタノールを含むものが使用される。一方、カソードに供給される酸化剤には、空気などが使用される。この直接メタノール型燃料電池の模式図を図1に示す。

【0034】

直接メタノール型燃料電池は、アノード触媒層1と、カソード触媒層2と、アノード触媒層1とカソード触媒層2の間に配置される固体電解質膜3と、固体電解質膜3の反対側のアノード触媒層1表面に配置されたアノード拡散層4と、固体電解質膜3の反対側のカソード触媒層2表面に配置されたカソード拡散層5とを備える。これら5層積層物は、一般に膜電極接合体(MEA)6と呼ばれる。

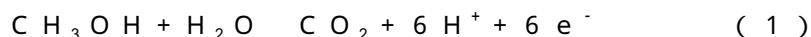
【0035】

アノード触媒層1に含まれるアノード触媒としては、例えば、Pt-Ru合金のような白金合金が挙げられる。一方、カソード触媒層2に含まれるカソード触媒としては、例えば、Ptが挙げられる。アノード拡散層4は、アノード触媒層1に液体燃料を均一に拡散させるためのもので、例えばカーボンペーパーから形成される。また、カソード拡散層5は、カソード触媒層2に酸化剤を均一に拡散させるためのもので、例えばカーボンペーパーから形成される。固体電解質膜3としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸膜などのプロトン伝導膜が挙げられる。

【0036】

例えばメタノール水溶液からなる液体燃料は、アノード拡散層4を通してアノード触媒層1に供給される。また、空気のような酸化剤は、カソード拡散層5を通してカソード触媒層2に供給される。アノード触媒層1においては、下記(1)式に示す反応が生じる。

【0037】



生成したプロトンは固体電解質膜3を介してカソード触媒層2に供給される。また、電子は外部回路を回ってカソード触媒層2に供給される。これにより、カソード触媒層2において下記(2)式に示す反応、つまり発電反応が生じる。

【0038】



なお、上記発電反応に伴って生成した二酸化炭素と水は、外部に排出される。また、アノード触媒層1で消費しきれなかった余剰のメタノールを回収して再び燃料として使用することが可能である。

【0039】

上記液体燃料に本発明の付臭剤を添加することにより、高い希釈倍率でも大きい拡散速度を有するので、危険性を顕著に知らしめることができる。一般的な臭気とは明らかに異なるので、付近にいる人に危険性を十分知らせることができる。また、アノード触媒及びカソード触媒に対し、低い被毒効果を発揮するので、付臭剤を燃料に添加したからといって燃料電池の発電効率を損なうものではない。さらに、液体燃料タンクや配管への付臭剤の吸着率が低いため、余剰のメタノールを回収して再び燃料として使用した際に付臭剤の効果が再使用前に比べて低下するのを抑えることができる。

【0040】

液体燃料中の付臭剤の濃度は10重量%以下であることが望ましい。付臭剤の濃度が10重量%を超えると、燃料電池の発電効率が低下する恐れがあるからである。より好ましい濃度は1重量%以下で、さらに好ましい濃度は0.5重量%以下である。また、付臭剤の効果を十分に得るためには、液体燃料中の付臭剤濃度を0.001重量%以上にすることが

10

20

30

40

50

望ましい。

【0041】

[実施例]

以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0042】

(実施例1)

ピリジン誘導体として2-チオール-4-カルボキシ-5-アミンと立体化合物としてアダマンタンからなる付臭剤を用意した。2-チオール-4-カルボキシ-5-アミンのピリジン骨格を前述した化2に、その置換基R1, R2, R3を下記化4に示す。また、化4には、メチルアダマンタンの構造式も示す。

10

【0043】

2-チオール-4-カルボキシ-5-アミン20%とメチルアダマンタン10%をジクロロメタンに添加し、付臭剤のジクロロメタン溶液を得た。ピリジン誘導体と立体化合物の混合比率(重量)を下記表1に示す。

【0044】

(実施例2~6)

化2に示すピリジン骨格と化4に示す置換基R1, R2, R3とを有するピリジン誘導体と、化4に示す構造式を有する立体化合物とを下記表1に示す混合重量比となるようにジクロロメタンに添加し、付臭剤のジクロロメタン溶液を得た。

【0045】

(比較例)

付臭剤としてジメチルスルフィドを用意した。

20

【0046】

<付臭剤の拡散速度比の測定>

比較例の付臭剤を3%メタノール水溶液100ml中に0.1%含有率になるようにシリンジを用いて希釈した。これをマグネチックスターラとテフロン(登録商標)製攪拌磁子を用いて300rpmで10分間攪拌した。

【0047】

内径10cm長さ1mのガラス管を水平な台に静置した。もう一方の端にモニターとして選ばれた人の鼻を近づけてもらった。このガラス管の端にマイクロシリンジを用いて先の希釈溶液から100マイクロリットルを採取して注入した。このときの時間をスタート0秒とする。モニターの人が臭いを感じるまでに経過した時間をT1秒とし、これにより拡散速度T1(m/秒)を算出した。この測定を3回くり返すことによりT1avを求めた。

30

【0048】

実施例1~6の付臭剤のジクロロメタン溶液それぞれについても前述したのと同様にシリンジでメタノール水溶液で希釈した後に拡散速度(m/秒)を算出してT2avを求めた。(T1av/T2av)から拡散速度比を算出し、その結果を下記表1に示す。

【0049】

<最大希釈倍率の測定>

比較例の付臭剤を3%メタノール水溶液でメスフラスコを用いて10倍、100倍、500倍、1000倍、2000倍、5000倍に希釈した。得られた6種類の希釈溶液それぞれをビーカーに移し、モニターの人に臭いを嗅いでもらい、臭いを感じるかどうかを鑑定してもらった。臭いを感じる最大の希釈倍率をD1倍とした。

40

【0050】

実施例1~6の付臭剤のジクロロメタン溶液それぞれについても前述したのと同様にシリンジで臭いを感じる最大の希釈倍率D2を求めた。(D2/D1)から最大希釈倍率比を算出し、その結果を下記表1に示す。

【0051】

<吸着濃度の測定>

比較例の付臭剤を3%メタノール水溶液100ml中に0.1%含有率になるように希釈した。

50

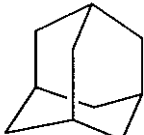
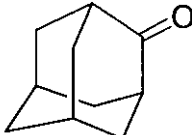
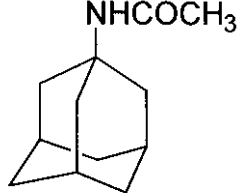
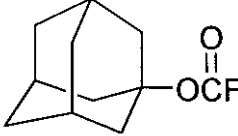
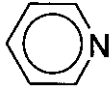
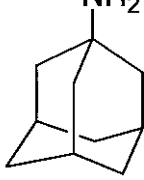
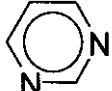
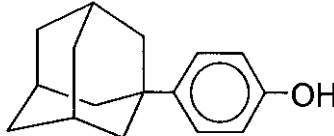
この希釈溶液20mlを内径8mm長さ10mのPFAチューブの中に注入し、チューブの途中で液体ポンプを接続し、3時間循環させた。その後、チューブ内の溶液を送気ポンプで追い出すことにより集め、純水50mlで洗浄し、洗浄水と最初に採取した付臭剤入りメタノール水溶液とを合わせ、100mlにメスアップした。その水溶液を高速液体クロマトグラフを用いて分析し、ジメチルスルフィドの濃度(マイクログラム/ml)を定量し、吸着濃度C1を得た。

【0052】

実施例1～6の付臭剤のジクロロメタン溶液それぞれについては、ピリジン誘導体と立体化合物のトータル吸着濃度C2を前述したのと同様な手順で測定した。(C2/C1)から吸着濃度比を算出し、その結果を下記表1に示す。

10

【化4】

実施例	ピリジン誘導体(P)			立体化合物(T)
	R1	R2	R3	
1	SH	COOH	NH ₂	
2	SH	SO ₃ H	NH ₂	
3	SH	PO ₄ H	NH ₂	
4	SH	COOH	NH ₂	
5	CH ₂ COSH	CH ₂ COOH		
6	CH ₂ COSH	CH ₂ COOH		

20

30

40

【0053】

【表 1】

	混合百分率(%) P:T	拡散 速度比	最大希釈 倍率比	吸着 濃度比
実施例 1	50:50	1.1	1.2	1.1
実施例 2	55:45	1.1	1.1	1.2
実施例 3	40:60	1.1	1.2	1.2
実施例 4	55:45	1.2	1.1	1.1
実施例 5	50:50	1.2	1.1	1.2
実施例 6	60:40	1.1	1.1	1.2
比較例	—	1	1	1

10

【0054】

表 1 から明らかなように、ピリジン誘導体と立体化合物を含む実施例 1 ~ 6 の付臭剤は、比較例の付臭剤に比べて拡散速度が大きく、比較例の付臭剤よりも高い希釈倍率でも臭いとして感じる事ができ、同時に、比較例の付臭剤に比較して配管への吸着性が小さいことがわかった。

【0055】

次いで、実施例 1 ~ 6 及び比較例の付臭剤を用いて直接メタノール型燃料電池を作製し、電流電圧特性を評価した。

【0056】

20

< 単セルの組み立て >

炭素粉末からなる担体に白金-ルテニウムを $2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 担持させ、アノード触媒を調製した。アノード触媒を含むスラリーをカーボンペーパーに塗布し、カーボンペーパー上にアノード触媒層を形成した。

【0057】

一方、炭素粉末からなる担体に白金を $1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 担持させ、カソード触媒を調製した。カーボンペーパーにカソード触媒を含むスラリーを塗布してカソード触媒層を形成した。

【0058】

固体電解質層であるパーフルオロアルキルスルホン酸膜の一方の面にアノード触媒層を配置し、かつ他方の面にカソード触媒層を配置し、これらを熱圧着させることにより電極面積 5 cm^2 の膜電極 (MEA) を作製した。

30

【0059】

この膜電極をサーペンタイン流路を有する 2 枚のカーボン製セパレータで挟んだ後、さらにこれらを集電体 2 枚で挟み込んだ。これらをボルト締めし、評価用単セルとした。

【0060】

< メタノール燃料の調製 >

実施例 1 ~ 6 の付臭剤のジクロロメタン溶液及び比較例の付臭剤それぞれを付臭剤の濃度が 0.1% となるようにメタノール水溶液に溶解させ、7 種類のメタノール燃料を得た。

40

【0061】

各メタノール燃料を直接メタノール型燃料電池評価装置のメタノール-水タンクに注入した。

【0062】

< 単セル評価 >

先の単セルを直接メタノール型燃料電池評価装置に装着した。先のメタノール燃料を 3 ml/min の流速で単セルのアノード側へ送液した。カソード側空気流量 15 ml/min で空気を供給した。単セル温度 70°C における電流-電圧曲線を観察し、その結果を図 2 に示す。

【0063】

図 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 6 の付臭剤は、比較例の付臭剤と比較して触媒被

50

毒による出力低下を小さくすることができ、比較例の付臭剤よりも燃料電池の出力に影響を与えない特性があることがわかった。

【 0 0 6 4 】

なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 5 】

【 図 1 】 本発明に係る燃料電池の一実施形態である直接メタノール型燃料電池を示す模式図。

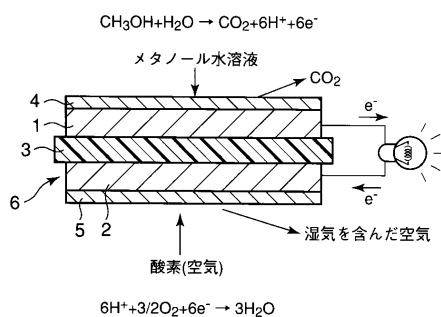
【 図 2 】 実施例 1 ～ 6 及び比較例の直接メタノール型燃料電池についての電流電圧特性を示す特性図。

【 符号の説明 】

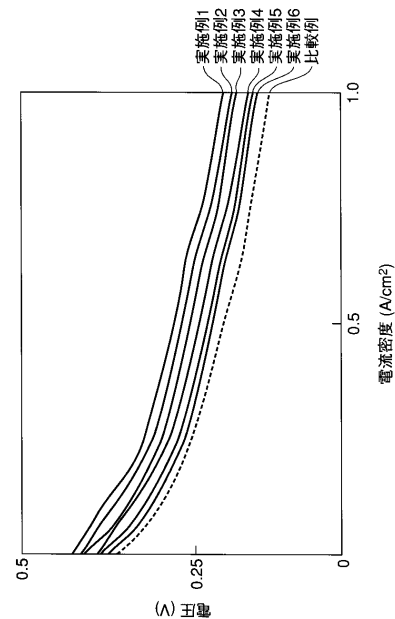
【 0 0 6 6 】

1 ... アノード触媒層、 2 ... カソード触媒層、 3 ... 固体電解質膜、 4 ... アノード拡散層、 5 ... カソード拡散層、 6 ... 膜電極接合体 (M E A) 。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 有村 智朗

東京都青梅市末広町 2 丁目 9 番地 株式会社東芝青梅事業所内

F ターム(参考) 5H026 AA06 AA08 CX05 EE17 HH05

5H027 AA06 AA08