

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3774898号
(P3774898)

(45) 発行日 平成18年5月17日(2006.5.17)

(24) 登録日 平成18年3月3日(2006.3.3)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 8/02 (2006.01)

H O 1 M 8/02

E

H O 1 M 8/04 (2006.01)

H O 1 M 8/02

M

H O 1 M 8/06 (2006.01)

H O 1 M 8/04

J

H O 1 M 8/10 (2006.01)

H O 1 M 8/04

L

H O 1 M 8/06

A

請求項の数 3 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-190625
 (22) 出願日 平成9年6月30日(1997.6.30)
 (65) 公開番号 特開平11-26005
 (43) 公開日 平成11年1月29日(1999.1.29)
 審査請求日 平成16年6月21日(2004.6.21)

(73) 特許権者 304021440
 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーショ
 ン
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地
 (72) 発明者 斉藤 哲
 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
 日本電池株式会社内

審査官 守安 太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二枚の固体高分子電解質膜の間にプロトン型イオン交換樹脂粉末と水を含む中間層を備え、該中間層の水を流動させることを特徴とする、固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池。

【請求項 2】

水が電池の外部から供給され、中間層を通った後、電池外部に放出されることを特徴とする、請求項 1 記載の固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池。

【請求項 3】

中間層と、電池外部に備えた水中に含まれるメタノールの含有量を減少させる装置との間を、水が循環することを特徴とする、請求項 1 記載の固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メタノールを負極に供給し、負極で直接電気化学反応させて電力を得る、直接型メタノール燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、イオン導電体である電解質の両側に 2 つの電極を備え、一方の電極に酸素や

20

空気などの酸化ガス（酸化剤）を供給し、他方の電極に水素や炭化水素などの燃料（還元剤）を供給し、電気化学反応を起こさせて電気を発生させる電池である。

【0003】

燃料電池にはいくつかの種類があるが、直接型メタノール燃料電池（DMFCと略す）は、燃料であるメタノールを直接負極に供給するもので、多くの燃料電池が燃料としては水素、あるいは炭化水素を改質した水素を使用しているのと比較して、装置が簡単なだけでなく、燃料そのものの輸送や貯蔵も容易であり、しかも100℃以下の温度で作動できる可能性があるために、小型・可搬用に最も適していると考えられており、将来の自動車用動力源として有力視されている。

【0004】

直接型メタノール燃料電池の電解質としては、初期のアルカリ型から酸型へと変化し、最近では多くの場合固体高分子電解質が使用されている。固体高分子電解質を使用することにより、作動温度を液体電解質の場合よりも高くすることができ、直接型メタノール燃料電池の性能は初期のものよりかなり改善された。

【0005】

固体高分子電解質を使用した直接型メタノール燃料電池（PEM-DMFC）は、DUPONT社製のナフィオンのようなプロトン導電性固体高分子電解質膜の両側を、触媒をとりつけた2つの多孔性電極ではさんだ構造を持ち、負極にメタノールを直接供給し、正極に酸素または空気を供給するものである。負極では、メタノールと水が反応して二酸化炭素とプロトンと電子が発生し、電子は外部回路を通過して仕事をした後正極に達する。また、プロトンは高分子固体電解質中を通過して正極に達する。正極では、酸素とプロトンと電子が反応して水が生成する。したがって、直接型メタノール燃料電池の全反応は、メタノールと酸素とから水と二酸化炭素が生成する反応である。これらの反応は電極中の触媒の助けを借りて進行する。この反応の理論電圧は1.18Vであるが、実際の電池においては、IRドロップなどのために、この値よりも低い電圧となる。

【0006】

直接型メタノール燃料電池はその特性はかなり改善されたとはいえ、その他の燃料電池と比較して電池の出力と効率が低い、という欠点をもっている。その原因は、メタノールを酸化する触媒の活性が低いことと、メタノールが電解質中を拡散して陽極に達し、そこで正極の触媒上で酸化剤と直接反応するという短絡現象（この現象は「クロスオーバー」と呼ばれている）の2つであることが明らかになっている[M. P. Hogarth and H. A. Hards Platinum Metals Rev., 40 (4) 150 (1996)]。

【0007】

直接型メタノール燃料電池においては、正極・負極とも触媒が必要であるが、特に負極の触媒が問題である。すなわち、メタノールが白金触媒上で酸化される時、白金に吸着した一酸化炭素が生じ、これが白金を被毒して触媒活性を低下させる[R. Parsons and T. Vandernoot J. Electroanal. Chem., 257 9 (1988)]と考えられている。白金の表面から一酸化炭素をすみやかに除去するために、二次金属の添加が検討され、現在では白金-ルテニウム系が最も高活性触媒であることが知られている。

【0008】

固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜は、乾燥状態では全く導電性を示さないが、通常は水で膨潤させることによって高い導電性を示すようになる。

【0009】

固体高分子電解質膜として最も良く知られているDupont社のナフィオン膜の構造は、主鎖である撥水性のポリフルオロエチレン $[-(CF_2)_n-]$ 骨格部分と、側鎖に結合した親水性のイオン交換基であるスルホン酸基 $(-SO_3H)$ の部分からなる。この膜が水を吸収した場合、親水性のイオン交換基の部分が集合し、球状のクラスターを形成し、このクラスターがポリフルオロエチレンのマトリックス中に分散しているというモ

10

20

30

40

50

デルが有力であり、このモデルでは、水はクラスター部分に含有され、これらのクラスターが細い通路で結ばれている、と考えられている〔竹中 大工試季報 36 81 (1985)〕。その他の固体高分子電解質の場合も、同じような構造をしているものと推定される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

水を吸収した高分子固体電解質膜にメタノールが接触すると、メタノールは水に溶けやすいため、高分子固体電解質膜内のクラスター中の水に溶解し、その中を通して正極に達し、正極の触媒上で酸化されることになる。

【0011】

一方、正極においては、触媒としての貴金属が、負極から電解質膜中を通してきたメタノールを電気化学的に酸化するために、正極の特性が著しく悪くなる。メタノールが電解質膜中を通して正極に達する現象、いわゆるクロスオーバーを少しでも減少させる方法として、酸素あるいは空気の圧力を高くする方法と、電池の作動温度を100℃以上まで上げる方法が検討され、特性はかなり改善されてきたが、実用的に十分な特性は得られていない。また、酸素または空気の圧力を高くするためおよび電池の作動温度を上げるためには、そのための装置が必要になり、電池全体としては複雑になる。

【0012】

直接型メタノール燃料電池の特性を改善するためには、燃料であるメタノールが固体高分子電解質膜を通して正極側に達すること、すなわち、メタノールのクロスオーバーをできるだけ小さくするかなくす必要があり、そのための具体的な手段が求められていた。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は、固体高分子電解質膜を備えた直接型メタノール燃料電池において、二枚の固体高分子電解質膜の間にプロトン型イオン交換樹脂粉末と水を含む中間層を備え、中間層の水を流動させるものである。また、水が電池の外部から供給され、中間層を通った後、電池外部に放出されるようにする。あるいは、中間層と、電池外部に備えた水中に含まれるメタノールの含有量を減少させる装置との間を、水が循環するようにする。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明になる固体高分子電解質膜を使用した直接型メタノール燃料電池には、従来の固体高分子電解質膜を使用した直接型メタノール燃料電池に使用されているプロトン導電性固体高分子電解質膜、貴金属触媒、多孔性電極などが使用でき、負極にメタノールと水の混合物を、正極には酸素あるいは空気を供給し、電気を取り出すものである。

【0015】

多孔性電極の基体としては、正・負極とも、カーボンペーパー、カーボンの成形体、カーボンの焼結体、焼結金属、発泡金属などの多孔性基体を撥水处理して使用することができ、撥水剤としてはポリテトラフルオロエチレン等を使用することができる。

【0016】

貴金属触媒としては、正極用には白金、白金合金、金、金合金、パラジウム、パラジウム合金など、負極用には白金あるいは白金とルテニウム、金、レニウムなどの合金が使用でき、これら貴金属の微粉末あるいは貴金属を担持したカーボン粉末を使用することができる。

【0017】

本発明になる多孔性電極は、撥水处理をした電極の表面に、触媒分散溶液を塗布して作製される。触媒分散溶液は、白金ブラックなどの触媒の微粒子あるいは触媒を担持したカーボン粉末と、ポリテトラフルオロエチレン等の撥水剤と、アルコールなどに溶解した固体高分子電解質を、適当な溶媒中で均一に混合することによって作製する。

【0018】

本発明になる直接型メタノール燃料電池の電解質層は、二枚の固体高分子電解質膜の間に

10

20

30

40

50

プロトン型イオン交換樹脂粉末と水を含む中間層を備えた三層からなっており、中間層の水を流動させるものである。中間層の水を流動させる方法としては、次に二つが考えられる。

【0019】

第一は、直接型メタノール燃料電池が小型で、自動車などの移動体に搭載する場合には、水はあらかじめタンクに貯蔵しておき、これを燃料電池に供給して二枚の固体高分子電解質膜の間のプロトン型イオン交換樹脂粉末を含む中間層を通した後、電池外部に取り出す。中間層を通ってきた水には、負極側固体高分子電解質膜の中に含まれるメタノールを少量含むことになる。このメタノールを含んだ水溶液を、2枚の固体高分子電解質膜の間の中間層に循環させると、水溶液中のメタノールの濃度が高くなり、中間層を通る時に、メタノールは正極側固体高分子電解質膜に移動し、さらに正極に達して、正極触媒上でメタノールが電気化学的に酸化されて、クロスオーバーの原因となる。そのため、中間層を通ったメタノールを含む水は別のタンクに貯蔵しておき、移動体が停止後、取り出して、別の装置で酸性水溶液とメタノールを分離すればよい。

10

【0020】

第二の方法は、直接型メタノール燃料電池が大型で、据え置き型として使用する場合、燃料電池の二枚の固体高分子電解質膜の間の中間層を通ってきたメタノールを少量含んだ水溶液を、燃料電池に併設した水とメタノールを分離する装置で処理して、メタノールを除去した後、水を循環すればよい。

【0021】

なお、直接型メタノール燃料電池に使用する固体高分子電解質膜としては、パーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂やスチレンージビニルベンゼン共重合体系樹脂等の、各種プロトン型イオン交換膜樹脂膜を使用することができる。

20

【0022】

【実施例】

本発明になる直接型メタノール燃料電池の構造と特性を、好適な実施例を用いて詳述する。

【0023】

〔実施例1〕二枚の固体高分子電解質膜の間に、イオン交換樹脂の粉末と水からなる中間層を備え、中間層の水を流動させた、直接型メタノール燃料電池を作製した。

30

【0024】

まず、空隙率75%、厚み0.40mmのカーボンペーパーを50mm×50mmの大きさに切り、2-プロパノールで洗浄し、乾燥したものを、ポリテトラフルオロエチレンを5重量パーセント含むディスパージョンポリテトラフルオロエチレン水溶液中に数秒間浸漬し、取り出して自然乾燥した後、アルゴンガス雰囲気下で300℃、10分間焼成する。得られた撥水処理済みカーボンペーパーには約0.5mg/cm²のポリテトラフルオロエチレンがとりつけられている。

【0025】

つぎに、触媒分散溶液を作製した。まず、ステンレス製ビーカーに、白金を10重量%含む白金担持カーボンを5g入れ、水80mlを加えて攪拌し、さらに2-プロパノール80mlを加えて1時間攪拌する。つぎに、ポリテトラフルオロエチレンを20重量パーセント含むディスパージョンポリテトラフルオロエチレン水溶液2ml加え、攪拌し、さらに市販のナフィオン溶液（ナフィオン5重量%含む、アルドリッチケミカル製）10ml加え、超音波を照射しながら攪拌機で1時間攪拌して、正極用触媒分散溶液を作製した。

40

【0026】

別に、白金10重量%とルテニウム10重量%を含む白金-ルテニウム担持カーボンを10gを使用し、その他は正極用と同様の手順で、負極用触媒分散溶液を作製した。

【0027】

正極および負極とも、撥水処理済みのカーボンペーパーの表面に、それぞれ触媒分散溶液を塗布し、自然乾燥した。さらに、再度塗布、自然乾燥の後、110℃で1時間乾燥して

50

、片面に触媒層が取り付けられた、直接型メタノール燃料電池用電極を得た。なお、正極用電極の触媒層の厚みは約 0.05 mm 、電極表面の白金重量は約 1.0 mg/cm^2 とし、負極用電極の触媒層の厚みは約 0.08 mm 、電極表面の白金とルテニウムの合計重量は約 2.0 mg/cm^2 とた。

【0028】

このようにして得られた正極用電極と固体高分子電解質膜としてのナフィオン115膜を、電極の触媒を取り付けた面がナフィオン側になるようにして挟み、 140°C 、3分間ホットプレスして接合し、正極用電極／電解質膜接合体を作製した。同様に、負極用電極と固体高分子電解質膜としてのナフィオン115膜をホットプレスして接合し、負極用電極／電解質膜接合体を作製した。

10

【0029】

つぎに、正極用電極／電解質膜接合体と負極用電極／電解質膜接合体とを、固体高分子電解質膜を互に向かい合わせ、その間に厚み約 1.0 mm のイオン交換樹脂粉末層をとりつける。イオン交換樹脂粉末としては、プロトン型強酸性陽イオン交換樹脂であるオルガノ社製 $\text{—SO}_3\text{H}$ 型アンバーライト200Cを使用した。水は燃料電池の外部から供給し、燃料電池内の二枚の固体高分子電解質膜の間のイオン交換樹脂粉末を含む中間層を通して、燃料電池の外部に流出するようになっている。なお、水は、燃料電池の上部から下部へ自然に流れるようにしてもよいし、ポンプを使用して強制的に流してもよい。

【0030】

図1は、本発明になる直接型メタノール燃料電池の断面構造を示したもので、図1において、1は負極側固体高分子電解質膜としてのナフィオン115膜、2は正極側固体高分子電解質膜としてのナフィオン115膜、3はイオン交換樹脂粉末と水を含む中間層、4是水入口、5是水出口であり、水是水入口4から電池に供給され、中間層を通して水出口5から電池外部に流出する。6は負極触媒層、7は負極用多孔性集電体としてのカーボンペーパーであり、8は燃料であるメタノール水溶液の供給口、9は負極の反応生成物の二酸化炭素と未反応のメタノールおよび溶媒としての水の排出口である。10は正極触媒層、11は正極用多孔性集電体としてのカーボンペーパーであり、12は空気あるいは酸素の供給口、13は余分の空気あるいは酸素および反応生成物の水の排出口である。14は負極端子、15は正極端子、16は燃料電池の枠体である。

20

【0031】

本発明になる直接型メタノール燃料電池（電池Aとする）では、あらかじめ二枚のナフィオン膜の間に設けたイオン交換樹脂粉末層に、水を 30 ml/min の速度で流しておく。一方、比較用の直接型メタノール燃料電池（電池Bとする）は、負極側のナフィオン膜と正極側ナフィオン膜の間に、イオン交換樹脂粉末とからなる層を設け、水は流動させなかった。

30

【0032】

次に、正極に 60°C の水蒸気で加湿した空気を 2 l/min の速度で供給し、負極にメタノールを 1 mol/l 含む 70°C の水溶液を供給して、直接型メタノール燃料電池の特性を測定した。図2は $i-V$ 特性を示したもので、水を流動しない比較電池Bにくらべ、本発明になる電池Aの特性はかなり優れたものとなった。

40

【0033】

〔実施例2〕二枚の固体高分子電解質の間に設けた中間層のイオン交換樹脂粉末として、プロトン型弱酸性陽イオン交換樹脂であるオルガノ社製 —COOH 型アンバーライトIRC-50を使用し、その他の条件は実施例1と同様の直接型メタノール燃料電池（電池Cとする）を作製した。電池Cの特性を実施例1と同様の条件で測定した結果、その $i-V$ 曲線は電池Aの特性とほぼ同じであった。

【0034】

【発明の効果】

従来の直接型メタノール燃料電池においては、負極に燃料としてのメタノールを溶かした水溶液を供給するが、メタノールが水を吸収した高分子固体電解質膜と接触した場合、メ

50

タノールは速やかに高分子固体電解質膜中の水に溶解し、高分子固体電解質膜中に含まれる水の中を拡散して正極に達し、正極の触媒上で反応することになる。その結果、正極の触媒活性が低下し、電池の特性が悪化する。

【0035】

しかし、本発明の直接型メタノール燃料電池では、電解質層が二枚の固体高分子電解質膜の間にプロトン型イオン交換樹脂粉末と水を含む中間層を備えた三層となっており、しかも中間層の水を流動させているため、メタノールが負極から負極側固体高分子電解質膜を通してイオン交換樹脂粉末と水を含む中間層に拡散した場合、中間層の水は流動しており、メタノールを含んだ水は燃料電池の外部に取り出され、メタノールは正極側固体高分子電解質膜へはほとんど移動しない。その結果、正極の触媒活性は元の状態に保たれ、電池特性の劣化を防ぐことができる。また、本発明においては、燃料電池の反応に使われなかったメタノールは、回収して再使用することができる。

10

【0036】

なお、中間層にはイオン交換樹脂粉末が含まれているため、中間層のイオン電導度は通常は固体高分子電解質膜よりやや小さいが、そのために燃料電池の放電特性が特に悪くなることはない。なお、実施例では、中間層に使用するイオン交換樹脂粉末としてアンバーライト200CやIRC-50を使用した。本発明において使用するイオン交換樹脂粉末としては、その他のあらゆるプロトン型イオン交換樹脂粉末を使用した場合も同様の効果が得られるものである。

【図面の簡単な説明】

20

【図1】本発明になる直接型メタノール燃料電池の断面構造を示す図

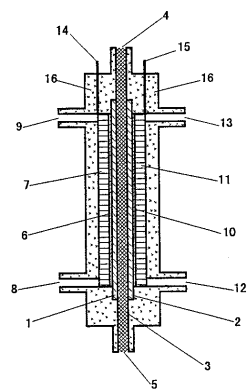
【図2】本発明になる直接型メタノール燃料電池Aと比較電池Bの特性を比較した図

【符号の説明】

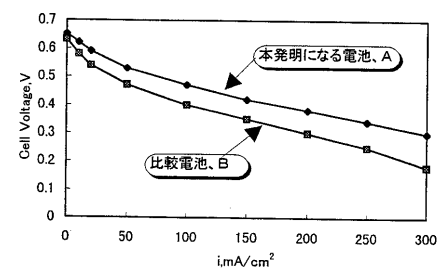
- 1 負極側固体高分子電解質膜
- 2 正極側固体高分子電解質膜
- 3 中間層
- 4 水入口
- 5 水出口
- 6 負極触媒層
- 8 メタノール水溶液供給口
- 10 正極触媒層
- 12 空気あるいは酸素供給口

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H01M 8/10

- (56)参考文献 特開昭60-177569 (JP, A)
特開平11-003724 (JP, A)
特開平06-103992 (JP, A)
特開平10-040936 (JP, A)
特開昭62-246265 (JP, A)
特開昭49-113140 (JP, A)
特開昭50-027046 (JP, A)
特開昭58-128668 (JP, A)
特開昭63-076266 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02

H01M 8/04,8/06