

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4923271号
(P4923271)

(45) 発行日 平成24年4月25日 (2012. 4. 25)

(24) 登録日 平成24年2月17日 (2012. 2. 17)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/88 (2006. 01)

H O 1 M 4/88 Z

H O 1 M 4/96 (2006. 01)

H O 1 M 4/96 B

H O 1 M 8/10 (2006. 01)

H O 1 M 8/10

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-42642 (P2004-42642)
 (22) 出願日 平成16年2月19日 (2004. 2. 19)
 (65) 公開番号 特開2005-235552 (P2005-235552A)
 (43) 公開日 平成17年9月2日 (2005. 9. 2)
 審査請求日 平成19年2月2日 (2007. 2. 2)

(73) 特許権者 000005223
 富士通株式会社
 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
 1号
 (74) 代理人 100091340
 弁理士 高橋 敬四郎
 (74) 代理人 100105887
 弁理士 来山 幹雄
 (72) 発明者 植木 伸一
 東京都港区新橋5丁目3番11号 F D
 K株式会社内
 (72) 発明者 武井 文雄
 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
 1号 富士通株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直接メタノール型燃料電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子固体電解質を挟んで、金属触媒を担持した燃料極と空気極とが配置され、燃料に液体メタノールを使用する直接メタノール型燃料電池の製造方法であって、

(a) 前記空気極の金属担持触媒の担体である炭素材料の仕事関数 X (eV) を測定する工程と、

(b) 種々の条件で前記炭素材料に金属触媒を担持させ、金属触媒担持後の前記金属担持触媒の仕事関数 Y (eV) を測定する工程と、

(c) $Y - X = 0.25$ (eV) の関係を満たす製造条件を抽出する工程と、

(d) 前記抽出した条件で空気極触媒を調整する工程と、
 を含む直接メタノール型燃料電池の製造方法。

【請求項 2】

さらに、(e) 種々の条件で準備した前記金属担持触媒に対し、EXAFS分析を行い、配位数を抽出する工程と、

(f) $Y - X = 0.25$ (eV) の関係を満たす製造条件の中で、配位数の値が6.5以上である条件を選択する工程と、

を含む請求項1に記載の直接メタノール型燃料電池の製造方法。

【請求項 3】

前記工程(f)において、配位数の値が7.4以上である条件を選択する請求項2記載の直接メタノール型燃料電池の製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料に液体メタノールを使用した直接メタノール型燃料電池（direct methanol fuel cell、DMFC）の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、携帯用電子機器の電源は、1次電池または2次電池で構成されてきた。1次電池は、所定の電力を消費すると、交換しなければならないが、2次電池は再使用できる。2次電池としては鉛バッテリー、Ni/Cd電池、Ni/水素電池、Liイオン電池等が用いられてきた。2次電池は一定量の電力を使用した後には充電する必要がある。

10

【0003】

近年、携帯用電子機器の高機能化と共に、消費電力が増加する傾向がある。このためには、電池の高エネルギー密度化、高出力密度化が強く要望される。Liイオン電池よりさらに大幅の高エネルギー密度化を実現することは困難である。また、充電を必要とする2次電池は利便性が良くない。

【0004】

燃料電池は、これらの従来のエネルギーデバイスの欠点を補い、利便性の良い電源を提供する可能性を有する。燃料電池は、水素を含む燃料と空気中の酸素を電気化学的に反応させて電気エネルギーを取り出すため、2次電池のような充電を行う必要がなく、利便性に優れている。2次電池を越えるエネルギー密度を実現する可能性も有している。

20

【0005】

燃料電池は、電解質を燃料極と空気極とで挟む構成を有する。電解質として高分子薄膜を用いた燃料電池は、作動温度が低く、携帯用電子機器の電源として有望視されている。燃料電池の電極としては、導電性炭素粉末などの担体に、触媒機能を有する金属、例えば白金と他の元素の合金を担持させたものが用いられる（例えば特許文献2、3、4）。

【0006】

水素を燃料とした高分子型固体電解質の場合には、空気極の反応活性の改善手法として、白金に鉄、コバルト、ニッケル等を添加する方法が、渡辺等により検討されている（非特許文献1）。白金に鉄、コバルト、ニッケル等を添加すると、触媒である白金表面の電子構造に影響を与え、活性な表面を形成することが可能であると説明されている。しかし、合金触媒の場合には、実用的な白金担持触媒における白金の粒子径である2nm～5nm程度まで合金の粒子径を小さくしていくと、脱合金化が生じるため、触媒活性の低下が生じる。なお、脱合金化とは、白金が溶解して隣接した粒子表面に再析出する現象をいう。

30

【0007】

合金化以外の白金触媒の活性改善手法として白金の粒子サイズの制御が試みられている。白金の粒子径が大きくなるに伴い、触媒としての活性が向上するとの報告がある。又、担持粒子の粒子径が3nm以下になると、単位重量当りの活性は減少するとの報告もある。しかし、粒子径の増大は、反応に関与する表面積の減少を招き易く、電気特性低下の原因となり得る。

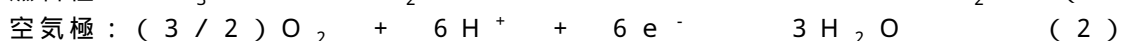
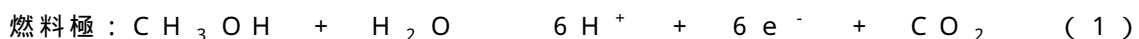
40

【0008】

燃料電池の中でも、直接メタノール型燃料電池（DMFC）は、メタノール水溶液を直接燃料極に供給して発電するため、燃料として水素を用いる場合に比べ、改質機が不要になるなど構成が簡略化できる上、燃料の取り扱いが容易である（例えば特許文献1）。

【0009】

DMFCにおいては、燃料極と空気極で以下の反応が生じると考えられる：



現在知られているDMFCは、他の燃料電池、たとえば水素ガスを燃料とした作動電圧

50

0.8 V ~ 0.9 V の水素燃料電池と比べると、空気極、燃料極の作動電位が低く、作動電圧が 0.3 V ~ 0.4 V であり、十分な出力電力が得られていない。セル電圧の低下は出力の低下を意味するため、セル電圧の向上は出力の確保のため重要となる。DMFC の出力の改善には、式 (1)、(2) の反応性を向上させることが望まれる。

【0010】

図5に示すように、セル電圧は、空気極の作動電圧 (V_{air}) と燃料極の作動電圧 (V_{fuel}) の差として与えられる。図5において、横軸は燃料電池から供給される電流値を示し、縦軸は電極電位を示す。電流値が0の時、空気極の平衡電位と燃料極の平衡電位との差が、セル電位として供給される。燃料電池に電流を流した状態 (作動時) の電極の電位を作動電位と呼ぶ。取り出す電流値が増加すると、空気極、燃料極の作動電位が平衡電位から離れ、互いに近づく方向に変化し、セル電圧に電圧降下が生じる。平衡電位と作動電位との差を分極と呼ぶ。

10

【0011】

空気極の平衡電位を 0.85 V、燃料極の平衡電位を 0.10 V とすると、電流0の時のセル電圧は、 $0.85 - 0.10 = 0.75$ (V) となる。空気極の分極を 0.15 V とすると、空気極の作動電位は、 $0.75 - 0.15 = 0.6$ (V) となる。燃料極の分極を 0.20 V とすると、燃料極の作動電位は、 $0.10 + 0.20 = 0.30$ (V) となる。セル電圧は、 $0.70 - 0.30 = 0.40$ (V) となる。DMFC の出力特性の改善には、式 (1)、(2) の反応性を向上させ、平衡電位を上昇させること、分極を低減することが望まれる。燃料極、空気極における反応は、各触媒表面で進行するので、反応性の向上は、触媒活性を向上することで実現可能と考えられる。

20

【0012】

燃料極での反応は、実際には多段階で進行しており、反応進行過程で生成するCOによる白金触媒の被毒が生じる。燃料極反応の反応性向上のためには、本来のメタノールの分解活性に加え、CO被毒の回避 (耐一酸化炭素被毒性) を同時に考慮する必要がある。このため、触媒としての反応性改善は複雑となる。これに対し、空気極では、燃料極に於けるCO被毒のような問題は生じないため、触媒活性の向上は反応性の向上に直結している。

【0013】

30

【特許文献1】特開2002-343378号公報

【特許文献2】特開2003-142112号公報

【特許文献3】特開2000-215899号公報

【特許文献4】特開平10-92441号公報

【特許文献5】特願2003-195092号 (2003年7月10日出願)

【非特許文献1】渡辺ら; J. Electrochem. Soc., 146, 3750(1999)

【非特許文献2】L. J. Bregoli et al; Electrochem. Acta, 23, 489(1978)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

40

本発明の目的は、空気極の触媒活性を向上して、出力特性を改善したのDMFCを提供することである。

本発明の他の目的は、作動時のセル電圧の高いDMFCを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の1観点によれば、

高分子固体電解質を挟んで、金属触媒を担持した燃料極と空気極とが配置され、燃料に液体メタノールを使用する直接メタノール型燃料電池の製造方法であって、

(a) 前記空気極の金属担持触媒の担体である炭素材料の仕事関数 X (eV) を測定する工程と、

50

(b) 種々の条件で前記炭素材料に金属触媒を担持させ、金属触媒担持後の前記金属担持触媒の仕事関数 Y (eV) を測定する工程と、

(c) $Y - X = 0.25$ (eV) の関係を満たす製造条件を抽出する工程と、

(d) 前記抽出した条件で空気極触媒を調整する工程と、
を含む直接メタノール型燃料電池の製造方法

が提供される。

【発明の効果】

【0016】

空気極の触媒担持前の触媒担体の仕事関数と触媒担持後の金属担持触媒の仕事関数の差を 0.25 eV 以下とすると、高い出力密度が得られることが判った。さらに、EXAFS 分析により抽出される配位数を 6.5 以上になるように選択すると、高い出力密度が得られる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

白金触媒の活性化は、触媒として作用する白金粒子表面の原子状態と密接に関係していると考えられる。又、白金担持触媒における白金表面の状態は、白金の様々な状態が複雑に作用しあった結果出現しているものと考えられる。本発明者等は、先ず白金担持触媒の仕事関数に着目した。条件を変えて白金担持触媒を作成し、仕事関数、電気化学特性の測定を行った。

【0018】

20

試料 A

図 1 A に示すように、容器 11 内に、白金濃度が 1 wt % であるジニトロジアミン白金の硝酸水溶液 12 を 200 g を収容して、炭素材料 13 (ケッチェンブラック EC) を 2 g、少量のエタノール 14 を加え、炭素材料 13 がよく分散するまで攪拌して混合溶液を調整する。

【0019】

図 1 B に示すように、混合溶液 15 を攪拌しながら、エタノール溶液を還元剤として加えた後、溶液温度を 85 °C まで昇温して、攪拌しながら 12 時間保持する。生成した固形物は、濾過によって回収する。回収した固形物を蒸留水でよく洗浄した後、 100 °C の恒温槽で乾燥し、試料 A を得た。

30

【0020】

試料 B

白金濃度 1 wt % のジニトロジアミン白金の硝酸水溶液 200 g に対して加える炭素材料 (ケッチェンブラック EC) の重量を 1.33 g とした。他の条件は試料 A と同様にして試料 B を調製した。

【0021】

図 1 C は、各試料の特性をまとめて示す表である。試料 A と B とは、炭素重量が 2 g と 1.33 g と異なるが、他の条件は同等である。

試料 C

試料 A 同様、炭素材料が分散されたジニトロジアミン白金の硝酸水溶液を攪拌しながら、エタノール溶液を還元剤として加えた後、溶液を沸騰させた状態で攪拌しながら 8 時間保持した。これ以外の要件は試料 A と同様にして試料 C を調整した。図 1 C に示すように、試料 A と比べ、加熱処理温度が 85 °C から沸騰に変更されている。

40

【0022】

試料 D

白金濃度が 1 wt % であるジニトロジアミン白金の硝酸水溶液 200 g に対して、加える炭素材料 (ケッチェンブラック EC) の重量を 3 g とし、エタノール溶液を還元剤として加えた後に、溶液を沸騰させた状態で攪拌しながら 8 時間保持した。他の要件は試料 A と同様にして試料 D を調整した。試料 C と比べれば、炭素重量のみが異なる。

【0023】

50

試料 E

白金濃度が 1 w t % であるジニトロジアミン白金の硝酸水溶液 2 0 0 g に対して、加える炭素材料（ケッチェンブラック E C）の量を 1 . 3 3 g とし、エタノール溶液を還元剤として加えて後、溶液を沸騰させた状態で攪拌しながら 8 時間保持した。他の条件は試料 A と同様にして、試料 E を調整した。試料 C と較べれば、炭素重量のみが異なる。

【 0 0 2 4 】

試料 F

触媒の担体となる炭素材料をアセチレンブラックとし、エタノール溶液を還元剤として加えた後に、7 5 まで昇温して、攪拌しながら 2 4 時間保持した。他の要件は試料 A と同様にして、試料 F を調整した。

【 0 0 2 5 】

図 1 C に示すように、白金濃度 1 w t % の硝酸水溶液 2 0 0 g に対して、加える炭素材料の重量は、1 . 3 3 g 、2 g 、3 g に変化させ、還元剤としてエタノール溶液を添加した後、昇温、攪拌する温度を 8 5 、沸騰、7 5 に変化させた。このようにして、6 種類の白金担持触媒を得た。

【 0 0 2 6 】

このようにして作成した試料 A ~ F それぞれ 1 g と、水 2 . 5 g 、2 - プロパノール 4 g 、2 0 重量 % ナフィオン溶液 4 g をボールミリにより 1 時間混合して、空気極触媒ペーストを調整した。

【 0 0 2 7 】

図 1 D に示すように、テフロン（登録商標）シート 1 6 の上に、調整した空気極触媒ペーストを単位面積当りの白金量が 1 . 0 m g / c m ² となるように調整しながらバーコータで塗布した。塗布後 1 0 0 で乾燥し、3 c m x 3 c m に切り出し、空気極触媒膜とした。

【 0 0 2 8 】

同様の手順により、白金ルテニウム合金の担持触媒（田中貴金属製 T E C 6 1 E 5 4 ）を用い、燃料極触媒ペーストを調整した。

図 1 E に示すように、テフロンシート 1 8 上に、白金ルテニウム合金の量が 2 . 0 m g / c m ² となるように調整しながら、燃料極触媒ペーストをバーコータを用いてテフロンシート 1 8 上に塗布し、燃料極触媒膜 1 9 を形成した。1 0 0 で乾燥した後、3 c m x 3 c m に切り出し、テスト用燃料極触媒膜とした。

【 0 0 2 9 】

ナフィオン膜 2 0 を介して空気極触媒膜 1 7 と燃料極触媒膜 1 9 が対向するように配置し、1 6 0 、2 分間のホットプレスにより圧着し、テフロンシート 1 6 、1 8 を剥ぎ取り、電解質膜 2 0 上に触媒膜 1 7 、1 9 を転写した。触媒膜を転写したナフィオン膜の両側に、テフロンシートに代えてカーボンペーパー 2 8 , 2 9 を触媒膜と一致するように重ね合わせ、1 6 0 、2 分間ホットプレスし、電極電解質接合体（M E A）を形成した。

【 0 0 3 0 】

図 1 F に示すように、作製した M E A を評価セルに組み込み、燃料電池を形成した。

図 1 F において、電解質膜 2 0 、空気極触媒層 1 7 、燃料極触媒層 1 9 、空気極集電体層 2 2 、燃料極集電体層 2 3 は、上述の M E A により形成される。箱体 2 7 は、燃料極触媒層 1 9 と接触する位置に燃料貯蔵部 2 6 を形成する。燃料貯蔵部 2 6 には、1 0 体積 % メタノール水溶液 5 m l を収容した。燃料電池作動試験は室温で行なった。

【 0 0 3 1 】

図 2 A は、各試料 A ~ F について測定した出力特性を示す。横軸は電流密度を単位 m A / c m ² で示し、縦軸はセル電圧を単位 V で示す。各試料共通に、電流密度が増加するにつれてセル電圧は低下するが、セルごとに特性が異なっている。出力特性は、優れた方から B 、A 、C 、E 、F の順に並んでいる。所定の電流密度に於けるセル電圧から最大出力密度を得た。

【 0 0 3 2 】

10

20

30

40

50

試料 A ~ F に対し、仕事関数の測定を行った。測定装置として、理研計器製 A C - 1 を用いた。

図 2 B のグラフ中に示すように、20 mm × 30 mm × 1 mm のステンレスプレート 31 に、カーボンテープ 32 を用い、触媒試料 33 を固定して測定試料とした。測定に対しては、計数時間 10 秒、光量 20 nW、測定範囲 4.2 eV ~ 6.2 eV、測定間隔 0.1 eV の条件下で実施した。測定は、照射する紫外線のエネルギーを走査して、放出される光電子を計数することで実施した。

【0033】

図 2 B は、測定結果の例を示すグラフである。横軸は照射紫外線のエネルギーを単位 eV で示し、縦軸は放出された光電子のカウントを単位 $(cps)^{1/2}$ で示す。図に示すように、カウントの平方根がほぼリニアに変化する。この延長と、バックグラウンド部分の延長との交点を仕事関数とした。

10

【0034】

同様の手順で、白金担持触媒試料の作製に使用した炭素材料の仕事関数を測定した。白金担持触媒の仕事関数 Y から、担体として使用した炭素材料の仕事関数 X を引き、仕事関数の差 WF を得た。

【0035】

図 3 は、各試料に対して、得られた最大出力密度と、空気極触媒の仕事関数の差をまとめて示す表である。図 3 の表から明らかなように、仕事関数の差 WF が減少するにつれ、最大出力密度が増加する傾向が窺える。試料 A ~ D は、仕事関数差 WF が 0.25 eV 以下で、最大出力密度が 25 mW / cm² 以上であるのに対し、試料 E、F は、仕事関数差 WF が 0.3 eV 以上であり、最大出力密度は 22 mW / cm² 以下である。

20

【0036】

本発明の直接メタノール型燃料電池が使用される用途として代表的なものは、PDA (パーソナルデジタルアシスタンス) 等の携帯用電子機器である。

現在、PDA を作動させるために必要な出力は平均 1 W 程度であるが、PDA では、高性能化に加えて液晶のバックライトで大半の電力を消費するため、必要な出力がこの値よりも小さくなる可能性は低い。

【0037】

また、PDA の内部で電池が配置可能なスペースは、現在のリチウム電池が内蔵されているスペースであるが、そのリチウム電池の PDA 本体に対する設置面積は、およそ 40 cm² である。PDA は操作上の理由からこれ以上大幅に小型化しないとしても、これ以上大きくなることもないと思われるため、PDA に内蔵される燃料電池のスペース (および設置面積) は、40 cm² という値が 1 つの目安となる。

30

【0038】

このような条件下で、PDA に本発明の直接メタノール型燃料電池を適用した場合、燃料電池の一方の面が装置内部に接し、他の面で空気を取り込む形になるため、上記設置面積が燃料電池の電極面積と等しくなる。したがって、その電極面積は 40 cm² と想定され、この電極面積で 1 W 以上の電力を得ることが、燃料電池を PDA 等の携帯用電子機器に使用可能な条件となる。

40

【0039】

この条件を電極面積 1 cm² 当たりの要求電力 (出力密度) として換算すると、要求電力は $1 W \div 40 cm^2 = 0.25 mW / cm^2$ となる。図 3 の表のように、仕事関数差 WF が、0.25 eV 以下の A ~ F の試料は、最大出力密度が上記の基準をクリアするが、仕事関数 WF が 0.25 eV よりおおきな試料 E、F については上記の基準をクリアしない。試料 D と E の間に明かな性能の差が認められるため、仕事関数差 WF は 0.25 eV 以下となる場合に最大出力密度が優れた値を示すと考えられる。

【0040】

試料 A ~ D の内で、特に優れた特性を示すのは試料 B である。この原因を究明するため、結晶性に着目し、EXAFS 分析を実施した。EXAFS (X 線吸収広域微細構造) は

50

、X線吸収スペクトルで吸収端より短波長に見られる減衰する波状の振動構造を言う。

E X A F S 分析は、エネルギーを連続的に変えながらX線を試料に照射し、得られた吸収スペクトルに表われる微細構造から、原子の局所的な構造に関する知見を得ることが可能な分析方法である。X線を照射された試料はそのエネルギーに応じて内殻電子が光電子として放出され、光電子は隣接している原子に当たって散乱される。この散乱の様子が吸収スペクトルの微細構造として表われる。これを分析することで目的の原子の周辺に関する構造情報を得ることが可能となる。この手法により得られた配位数は、原子レベルでの白金粒子の局所的な配列状態を表わしており、配位数が増加するに伴い、白金粒子の局所的な配列の規則性が増していると考えられる。

E X A F S 分析は、大型放射光施設であるSpring-8のBL16B2ビームラインを用い、透過法で実施した。測定は、モノクロメータで単色化されたX線を2結晶モノクロメータの角度を走査することで、試料に入射するX線のエネルギーを低エネルギー側から高エネルギー側へ変化させて行った。測定範囲は11keV~13keVとした。測定により得られたスペクトルの解析により、配位数を抽出した。

【0041】

図4Aは、E X A F S 分析に用いた試料の構成を示す。ナフィオン膜20上に空気極触媒膜17をホットプレスにより圧着し、所定の寸法に切断して測定試料とした。

図4Bは、E X A F S 分析の結果として得られた白金の配位数を最大出力密度と合わせて示す表である。最大出力密度が高い試料A~Dについてみると、白金配位数が大きいほど、最大出力密度も大きいことが判る。試料Bは、白金の配位数が試料Aよりも高く、仕事関数差では試料Aよりも低い、仕事関数差WFが0.25eV以下の場合に、E X A F S 分析から抽出される配位数が6.5以上であるようにすれば、優れた特性が得られていることになる。E X A F S 分析から抽出される配位数を7.4以上に選択すれば、特に優れた特性が得られることになる。

【0042】

なお、結晶中の原子配列に関する規則性は、粉末X線回折ピークの半値幅から結晶子サイズを算出することでも議論が可能である。ここで、粉末X線回折測定の結果は、E X A F S 分析結果に比べ、より長周期的な配列を反映したものとなる。試料A~Fに対して粉末X線回折測定を行った結果、得られる白金の結晶子サイズは、2.4nm~2.6nm程度であり、有意差は見られなかった。粉末X線回折とE X A F S 分析とは、異なる知見を与えてくれると考えられる。なお、白金粒子サイズが3nm以下であることが測定されたが、優れた最大出力密度が得られていることは、Bregoli等の予測に反する結果とも解釈される。

【0043】

白金担持触媒と担体との仕事関数差WFが0.25eV以下の場合に優れた特性が得られている理由は必ずしも明確ではない。およそ以下のように考えることが可能であろう。

【0044】

一般的に、仕事関数の異なる物質を接合した場合、仕事関数のズレを緩和する方向へ電子の移動が生じる。燃料電池の空気極触媒では、担体である炭素材料に白金が担持されているが、炭素材料に比べて白金の仕事関数の方が大きい。白金を炭素材料上に担持すると、炭素材料から白金への電子の移動が生じる。その結果、白金担持触媒を構成している白金、炭素材料の電子状態も変化する。炭素材料への白金担持によるこの変化は、担体となる炭素材料の仕事関数と、白金担持後の触媒の仕事関数との差WFと関連付けられ、WF0.25eVが成立している状態において、白金担持触媒は高活性な状態を示すと考えられる。

【0045】

白金の局所的な配列と触媒活性の相関は必ずしも明らかではないが、WFが0.25eV以下であるような触媒状態では、白金の局所的な配列の規則性が増すことで、白金担

10

20

30

40

50

持触媒は、さらに高活性な状態になると考えられる。

【0046】

なお、白金担持触媒の調整方法は上述の方法に減退されるものではない。担体の仕事関数に対して白金担持後の仕事関数の変化 WF が 0.25 eV 以下の要件を満たす白金担持触媒であればよいであろう。

【0047】

本発明の白金担持触媒は、水素ガスを燃料とする他の燃料電池への適用も可能である。

なお、白金担持触媒における炭素材料と白金の総重量に対する白金の比率は $20\text{ wt}\% \sim 80\text{ wt}\%$ が好ましい。白金比率が $20\text{ wt}\%$ 未満では、電極中の白金量が不足するため、十分な出力特性を得ることができなくなるであろう。 $80\text{ wt}\%$ より多い場合は、白金粒子の凝集が生じ易く、表面積の減少が生じ易い。表面積が減少すると、十分な出力特性が得られなくなるであろう。

10

【0048】

担体として用いられる炭素材料の代表的なものとしては、ケッチェンブラック、バルカン、アセチレンブラックに代表されるカーボンブラックや、活性炭、黒鉛材料等が挙げられる。他の炭素材料も利用可能である。

【0049】

なお、電気化学特性の測定に用いた図1Fに示すセルにおいては、燃料貯蔵部の1側面に電極電解質接合体を配置したが、燃料貯蔵部を取り囲むように電極電解質接合体を配置してもよいことは当業者に自明であろう。

20

【0050】

直接メタノール型燃料電池を製造する場合には、種々の製造条件で空気極触媒膜を作成し、空気極の触媒担体の白金担持後の仕事関数と担持前の仕事関数の差を求め、その差が 0.25 eV 以下となる条件を求め、空気極を作成することが好ましい。さらに、EXAFS測定による配位数を求め、配位数が 6.5 以上、好ましくは 7.4 以上となる条件で空気極触媒を作成するのがよい。以下、本発明の特徴を付記する。

【0051】

(付記1) 固体電解質を挟んで、金属触媒を担持した燃料極と空気極とが配置され、燃料に液体メタノールを使用する直接メタノール型燃料電池であって、前記空気極の金属担持触媒の担体である炭素材料の仕事関数を $X\text{ (eV)}$ 、金属触媒担持後の前記金属担持触媒の仕事関数を $Y\text{ (eV)}$ とした時、

30

$$Y - X \leq 0.25\text{ (eV)}$$

の関係を満たす直接メタノール型燃料電池。

【0052】

(付記2) 前記金属担持触媒の金属が白金であり、前記担体である炭素材料がカーボンブラック、黒鉛、活性炭のいずれかを含む付記1記載の直接メタノール型燃料電池。

(付記3) 前記金属担持触媒において、EXAFS分析により抽出される配位数の値が 6.5 以上である付記1または2記載の直接メタノール型燃料電池。高分子固体電解質型燃料電池。

【0053】

40

(付記4) 前記金属担持触媒において、EXAFS分析により抽出される配位数の値が 7.4 以上である付記1または2記載の直接メタノール型燃料電池。

(付記5) 前記金属担持触媒の金属の担持率が $20\text{ 重量}\% \sim 80\text{ 重量}\%$ である付記1～4のいずれか1項記載の直接メタノール型燃料電池。

【0054】

(付記6) 高分子固体電解質を挟んで、金属触媒を担持した燃料極と空気極とが配置され、燃料に液体メタノールを使用する直接メタノール型燃料電池の製造方法であって、

(a) 前記空気極の金属担持触媒の担体である炭素材料の仕事関数 $X\text{ (eV)}$ を測定する工程と、

(b) 種々の条件で前記炭素材料に金属触媒を担持させ金属触媒担持後の前記金属担持触

50

媒の仕事関数 Y (e V) を測定する工程と、

(c) $Y - X = 0.25$ (e V) の関係を満たす製造条件を抽出する工程と、

(d) 前記抽出した条件で空気極触媒を調整する工程と、

を含む直接メタノール型燃料電池の製造方法。

【 0 0 5 5 】

(付記 7) 前記金属担持触媒の金属が白金であり、前記担体である炭素材料がカーボンブラック、黒鉛、活性炭のいずれかを含有付記 6 記載の直接メタノール型燃料電池の製造方法。

【 0 0 5 6 】

(付記 8) さらに、(e) 種々の条件で準備した前記金属担持触媒に対し、E X A F S 分析を行い、配位数を抽出する工程と、 10

(f) $Y - X = 0.25$ (e V) の関係を満たす製造条件の中で、配位数の値が 6.5 以上である条件を選択する工程と、

を含む付記 6 または 7 記載の直接メタノール型燃料電池の製造方法。

【 0 0 5 7 】

(付記 9) 前記工程 (f) において、配位数の値が 7.4 以上である条件を選択する付記 8 記載の直接メタノール型燃料電池の製造方法。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 8 】

【図 1】空気極触媒の種々の試料を作成する手順を説明する断面図および表、電気化学特性を測定するのに用いたセルの構成を示す断面図である。 20

【図 2】電気化学特性及び仕事関数の測定結果を示すグラフである。

【図 3】各試料に対する最大出力密度と仕事関数差をまとめて示す表である。

【図 4 (A)】E X A F S 測定に用いた試料の構成を示す断面図である。

【図 4 (B)】E X A F S 測定の結果から抽出された配位子数を最大出力密度と共に示す表である。

【図 5】燃料電池の平衡電位、作動電位、セル電圧の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

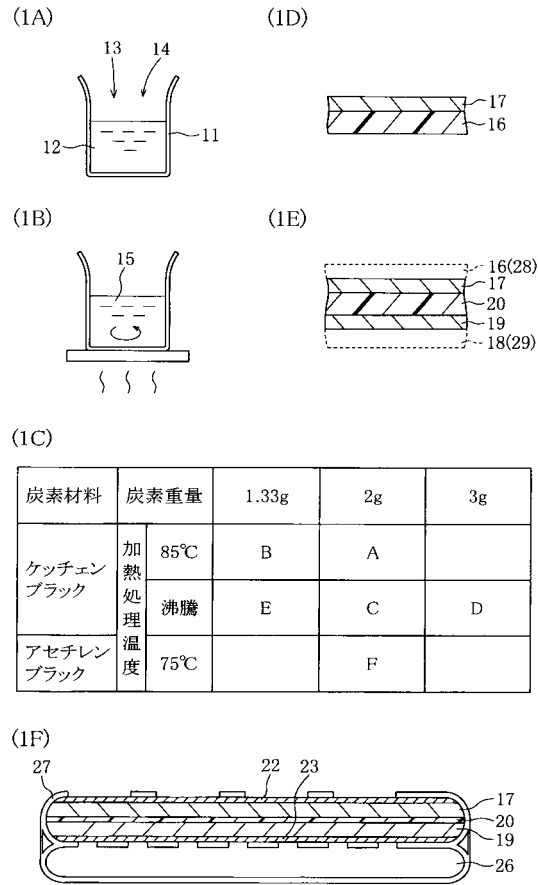
【 0 0 5 9 】

- 1 1 容器
- 1 2 ジニトロロジアミン白金の硝酸水溶液
- 1 3 炭素材料
- 1 4 エタノール
- 1 5 混合溶液
- 1 6 テフロンシート
- 1 7 空気極触媒膜
- 1 8 テフロンシート
- 1 9 燃料極触媒膜
- 2 0 ナフィオン膜
- 2 2 空気極集電体
- 2 3 燃料極集電体
- 2 6 燃料貯蔵部
- 2 7 箱体
- 2 8 カーボンペーパー
- 2 9 カーボンペーパー
- 3 1 ステンレスプレート
- 3 2 カーボンテープ
- 3 3 触媒試料
- A ~ F 試料

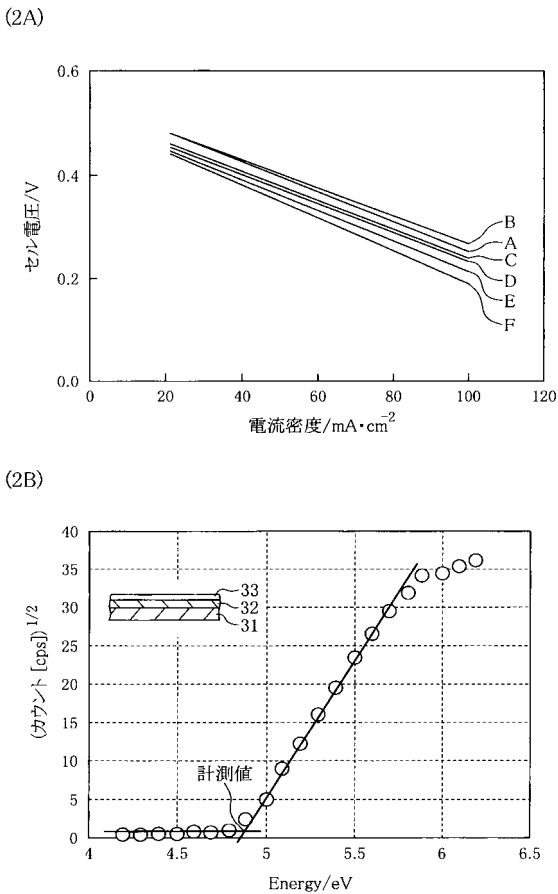
30

40

【図 1】



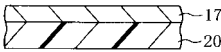
【図 2】



【図 3】

試料	最大出力密度 mW / cm²	ΔWF / eV
A	27.5	0.11
B	29	0.15
C	26	0.25
D	25.2	0.25
E	21.7	0.32
F	20	0.41

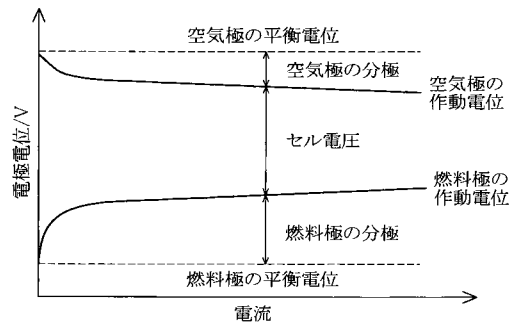
【図 4 (A)】



【図 4 (B)】

試料	最大出力密度 mW / cm²	白金の配位数
A	27.5	7.4
B	29	8.3
C	26	6.9
D	25.2	6.5
E	21.7	7.7
F	20	11.0

【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 猿渡 紀男

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

審査官 高木 康晴

(56)参考文献 特開2000-100447(JP,A)

特開2004-006306(JP,A)

特開2004-006305(JP,A)

特開2003-320249(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86 - 4/98