

(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2004-139902

(P2004-139902A)

(43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int.Cl.⁷

H O 1 M 4/86

// H O 1 M 8/10

F I

H O 1 M 4/86

H O 1 M 8/10

テーマコード (参考)

5 H O 1 8

5 H O 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-304959 (P2002-304959)

(22) 出願日 平成14年10月18日 (2002.10.18)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

(72) 発明者 柏野 博志

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 長井 龍

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 西原 昭二

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

最終頁に続く

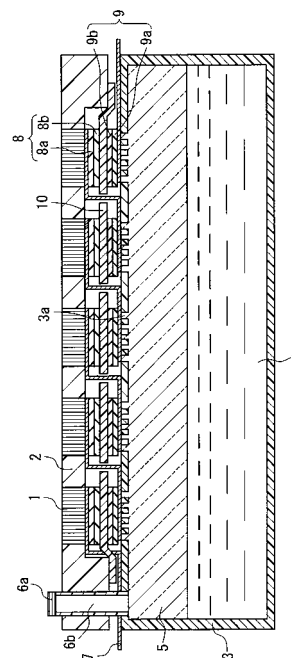
(54) 【発明の名称】 液体燃料電池

(57) 【要約】

【課題】液体燃料の酸化反応がスムーズに進行する負極を含む液体燃料電池を提供する。

【解決手段】酸素を還元する正極8と、燃料を酸化する負極9と、正極8と負極9との間に設けられた電解質層10とを含む液体燃料電池であって、負極9がイオン伝導性を持たない非フッ素系のバインダを含み、前記バインダが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル、アイオノマー、ブチルゴム、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体およびエチレン・アクリル酸共重合体からなる群から選択される少なくとも一つを含む液体燃料電池とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に設けられた電解質層とを含む液体燃料電池であって、
前記負極が、イオン伝導性を持たない非フッ素系のバインダを含むことを特徴とする液体燃料電池。

【請求項 2】

前記バインダが、熱可塑性である請求項 1 に記載の液体燃料電池。

【請求項 3】

前記バインダが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル、アイオノマー、ブチルゴム、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体およびエチレン・アクリル酸共重合体からなる群から選択される少なくとも一つを含む請求項 1 または 2 に記載の液体燃料電池。 10

【請求項 4】

前記バインダの粒子径が、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の液体燃料電池。

【請求項 5】

前記正極と、前記負極と、前記電解質層とが、電極・電解質一体化物を形成し、複数の前記電極・電解質一体化物が同一平面上に配置されている請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の液体燃料電池。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料として液体を用いた液体燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パソコン、携帯電話などのコードレス機器の普及に伴い、その電源である二次電池はますます小型化、高容量化が要望されている。現在、エネルギー密度が高く、小型軽量化が図れる二次電池としてリチウムイオン二次電池が実用化されており、ポータブル電源として需要が増大している。しかし、使用されるコードレス機器の種類によっては、このリチウム二次電池では未だ十分な連続使用時間を保証する程度までには至っていない。 30

【0003】

このような状況の中で上記要望に応え得る電池として、燃料電池が期待されている。中でも、液体燃料を直接電池の反応に利用する直接メタノール型燃料電池は、小型化が可能であり、将来のポータブル電源として有望である（例えば、特許文献 1 参照。）。 30

【0004】

この直接メタノール型燃料電池の電極は、正極および負極ともにカーボン粉末上に貴金属粒子を高分散した触媒、プロトン交換樹脂およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）から構成されている。この PTFE をバインダとして使用することで一定の強度を有する電極を形成できるとともに、電極に撥水性を付与することができる（例えば、非特許文献 1 参照。）。 40

【0005】

【特許文献 1】

特開 2000-268836 号公報

【0006】

【非特許文献 1】

コーデッシュ（Kordesch）、外 2 名、「イーシーエス プロシーディングズ（ECS Proceedings）」、（米国）、1982 年、第 82-2 巻、第 265 号、p. 427-428

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記直接メタノール型燃料電池の正極では、気体である酸素が反応するため、この反応を阻害する水分を除去する必要から撥水性が要求される。一方、負極では液体であるメタノールが反応するため、逆に撥水性があると電極の濡れ性が悪くなりメタノールの酸化反応が進みにくくなる問題がある。しかし、従来の直接メタノール型燃料電池では、正極および負極ともにバインダとして P T F E を含んでいたため撥水性を有しており、負極としては必ずしも最適な構成ではなかった。

【0008】

ここで、親水性のバインダを上記負極に用いることも考えられるが、従来の親水性バインダはイオン伝導性を有するため、これを直接メタノール型燃料電池に使用すると、燃料のメタノールによりバインダが膨潤、溶解するという問題があった。 10

【0009】

本発明は、液体燃料の酸化反応がスムーズに進行する負極を含む液体燃料電池を提供するものである。

【0010】**【課題を解決するための手段】**

本発明の液体燃料電池は、酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に設けられた電解質層とを含む液体燃料電池であって、前記負極が、イオン伝導性を持たない非フッ素系のバインダを含むことを特徴とする。

【0011】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0012】

本発明の液体燃料電池の一実施形態は、酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に設けられた電解質層とを含む液体燃料電池であり、前記負極が、イオン伝導性を持たない非フッ素系のバインダを含むものである。

【0013】

非フッ素系のバインダを使用することにより、撥水性を付与することなく負極を形成することが可能となり、負極と液体燃料との濡れ性が向上し、電極特性が良好となる。また、イオン伝導性を持たないバインダを使用することにより、液体燃料によりバインダが膨潤、溶解することがない。 30

【0014】

イオン伝導性を持たない非フッ素系のバインダとしては種々のものを使用できるが、熱可塑性であることが好ましい。電極の製作が容易になるからである。熱可塑性のバインダとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル、アイオノマー、ブチルゴム、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体およびエチレン・アクリル酸共重合体からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。

【0015】

ただし、イオン伝導性を持たない非フッ素系のバインダとして熱硬化性樹脂も使用可能である。例えば、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂などである。 40

【0016】

また、イオン伝導性を持たない非フッ素系のバインダの粒子径は、 $0.01 \sim 100 \mu m$ であることが好ましい。この範囲内であれば、十分な結着性が得られ、またバインダ自体が嵩高くなり、触媒中に均一に分散できるからである。

【0017】

また、本実施形態の液体燃料電池は、正極と、負極と、電解質層とが、電極・電解質一体化物を形成し、複数の電極・電解質一体化物が同一平面上に配置されていることが好ましい。電池の厚さを薄くすることが可能となるからである。 50

【0018】

負極は、例えば、多孔性の炭素材料からなる拡散層と、触媒を担持した炭素粉末、プロトン導電性物質およびイオン伝導性を持たない非フッ素系のバインダからなる触媒層とを積層して構成される。

【0019】

負極はメタノールを酸化する機能を有しており、その触媒には、例えば、白金微粒子や、鉄、ニッケル、コバルト、錫、ルテニウムまたは金などと白金との合金微粒子などが用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】

触媒の担体である炭素粉末は、例えばBET比表面積が $10 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ のカーボンブラックが用いられる。この炭素粉末に前記触媒を例えばコロイド法を用いて担持する。炭素粉末と触媒の質量比は、炭素粉末100質量部に対し、触媒を5質量部～400質量部とすることが好ましい。この範囲内であれば、十分な触媒活性が得られ、また触媒の粒子径が大きくなりすぎず、触媒活性が低下しないからである。 10

【0021】

プロトン導電性物質としては、例えば、ポリパーフルオロスルホン酸樹脂、スルホン化ポリエーテルスルホン酸樹脂、スルホン化ポリイミド樹脂などのスルホン酸基を有する樹脂を用いることができるが、これらに限定されるものではない。このようなプロトン導電性物質の含有量は、触媒担持炭素粉末100質量部に対し、2質量部～200質量部とすることが好ましい。この範囲内であれば、十分なプロトン伝導性が得られ、また電気抵抗が大きくなり、電池性能が低下しないからである。 20

【0022】

また、イオン伝導性を持たない非フッ素系のバインダの含有量は、触媒担持炭素粉末100質量部に対し、0.01質量部～100質量部とすることが好ましい。この範囲内であれば、十分な結着性が得られ、また電気抵抗が大きくなり、電池性能が低下しないからである。

【0023】

以上の材料を用いた負極の製造方法について説明する。まず、前記触媒を担持した炭素粉末、プロトン導電性物質、イオン伝導性を持たない非フッ素系のバインダと水と有機溶剤とを均一に分散してスラリーとする。このスラリーの固形分量は、スラリーの全質量100質量部に対して1～70質量部が好ましい。1質量部未満では十分な粘性が得られないため作業性が悪く、70質量部を超えると粘性が高くなりすぎて作業性が悪くなるからである。これらの材料の分散は、例えばボールミル、ホモジナイザー、超音波分散機などを用いて行なうことができるが、これらに限定されない。また、上記有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどが使用できる。 30

【0024】

その後、上記で得られたスラリーを、多孔性の炭素材料からなる拡散層に塗布して乾燥する。続いて熱プレスを行なうことで、バインダが溶融結着し、負極が形成される。熱プレスの温度は、バインダの種類によって異なるが、使用するバインダのガラス転移点以上、ガラス転移点を 20°C 上回る温度以下に設定することが好ましい。プレスの圧力は3～50MPaが好ましい。3MPa未満では電極の成形が十分でなく、50MPaを超えると電極内のポアがつぶれてしまい、電池性能が低下するからである。 40

【0025】

次に、前記電解質層について説明する。この電解質層は、電子伝導性を持たずプロトンを輸送することが可能な材料により構成される。例えば、ポリパーフルオロスルホン酸樹脂膜、具体的には、デュポン社製の“ナフィオン”（商品名）、旭硝子社製の“フレミオン”（商品名）、旭化成工業社製の“アシプレックス”（商品名）などにより電解質層を構成することができる。その他では、スルホン化ポリエーテルスルホン酸樹脂膜、スルホン化ポリイミド樹脂膜、硫酸ドーブポリベンズイミダゾール膜などからも構成することができる。 50

【0026】

また、前記正極は、例えば、多孔性の炭素材料からなる拡散層と、触媒を担持した炭素粉末、プロトン導電性物質およびフッ素樹脂バインダからなる触媒層とを積層して構成される。正極は、酸素を還元する機能を有しており、フッ素樹脂バインダとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（E/TFE）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）およびポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）などを用いることができる。このバインダの量は、触媒担持炭素粉末100質量部に対し、0.01質量部～100質量部とすることが好ましい。0.01質量部未満では十分な結着性が得られず、100質量部を超えると電気抵抗が大きくなり、電池性能が低下するからである。バインダを除いたその他においては前記負極と同様に構成することができる。

【0027】

これらの正極および負極で電解質層を挟持し、熱プレスで圧着して電極・電解質一体化物を作製できる。熱プレスの温度は、100～180℃に設定することが好ましい。プレスの圧力は3～50MPaが好ましい。100℃未満、3MPa未満では電極の形成が十分でなく、180℃および50MPaを超えると電極内のポアがつぶれてしまい、電池性能が低下するからである。

【0028】

このようにして作製した電極・電解質一体化物は、負極に撥水性バインダを含有していないため、負極の液体燃料に対する濡れ性に優れ、液体燃料の酸化反応がスムーズに進行するため、電池性能の向上を図ることができる。また、負極のバインダは、イオン伝導性を持たないため、液体燃料によりバインダが膨潤、溶解することがない。

【0029】

次に、本発明の実施の形態を図面に基づき説明する。

【0030】

図1は、本発明の一実施形態における液体燃料電池の断面図である。正極8は、例えば、多孔性の炭素材料からなる拡散層8aと、触媒を担持した炭素粉末からなる触媒層8bとを積層して構成される。

【0031】

電解質層10は、電子伝導性を持たずプロトンを送送することが可能な前記材料により構成される。

【0032】

負極9は、拡散層9aと触媒層9bとからなり、燃料からプロトンを生成する機能、即ち燃料を酸化する機能を有しており、例えば、イオン伝導性を持たない非フッ素系のバインダを使用したこと以外は、前記正極と同様に構成することができる。

【0033】

上記正極8、上記負極9および上記電解質層10は、積層されて電極・電解質一体化物を構成している。即ち、電極・電解質一体化物は、正極8と、負極9と、正極8と負極9との間に設けられた電解質層10とから構成されている。また、前記電極・電解質一体化物は同一電池容器内の同一平面上に複数個備えられている。

【0034】

負極9の電解質層10と反対側には液体燃料4を貯蔵する燃料タンク3が隣接して設けられている。液体燃料4としては、例えば、メタノール水溶液、エタノール水溶液、ジメチルエーテル、水素化ホウ素ナトリウム水溶液、水素化ホウ素カリウム水溶液、水素化ホウ素リチウム水溶液などが用いられる。燃料タンク3は、例えば、PTFE、硬質ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの樹脂や、ステンレス鋼などの耐食性金属から構成されている。ただし、燃料タンク3を金属で構成する際には、同一電池容器内に配置されているそれぞれの負極同士が電氣的に短絡しないように絶縁体を導入する必要がある。

る。燃料タンク 3 の負極 9 と接する部分には燃料供給孔 3 a が設けられており、この部分から液体燃料 4 が負極 9 へと供給される。また、液体燃料を含浸して保持し且つ負極 9 に液体燃料を供給する燃料吸い上げ材 5 が、負極 9 と接する個所を含む燃料タンク 3 の内部に設けられている。これにより、液体燃料 4 が消費されても、液体燃料 4 と負極 9 との接触が維持されるため、液体燃料 4 を最後まで使い切ることができる。燃料吸い上げ材 5 としては、ガラス繊維を用いることができるが、燃料の含浸によって寸法が余り変化せず、化学的にも安定なものであれば他の材料を用いてもよい。

【0035】

正極 8 の電解質層 10 と反対側にはカバー板 2 が設けられており、カバー板 2 の正極 8 と接する部分には空気孔 1 が設けられている。これにより、空気孔 1 を通して大気中の酸素が正極 8 と接することになる。カバー板 2 の端部には、カバー板 2 と燃料タンク 3 を貫通する構造を持つ気液分離孔兼燃料充填口 6 b が設けられている。この気液分離孔兼燃料充填口 6 b の燃料タンク 3 と反対側には脱着可能な気液分離膜 6 a が設けられている。この気液分離膜 6 a は細孔を持つ P T F E 製シートからなり、放電反応で生成した二酸化炭素などを、燃料を漏液させることなく燃料タンク 3 から放出させることができる。また、気液分離膜 6 a を脱着可能とすることで、燃料を補充する時の充填口ともなる。気液分離孔兼燃料充填口 6 b、カバー板 2 および空気孔 1 は、例えば、燃料タンク 3 と同様の材料から構成されている。

【0036】

正極 8 の電解質層 10 と反対側の、正極 8 と接する箇所から、隣接する電極・電解質一体化物の負極 9 の電解質層 10 と反対側の、負極 9 と接する箇所に渡って集電体 7 が設置されており、正極 8 と隣接する電極・電解質一体化物の負極 9 は電氣的に接続されている。集電体 7 は隣接する電極・電解質一体化物を電氣的に直列に接続する役割を持ち、同一電池容器内に並べられた全ての電極・電解質一体化物は集電体 7 によって電氣的に直列に接続される。集電体 7 は、例えば、白金、金などの貴金属や、ステンレス鋼などの耐食性金属、またはカーボンなどから構成されている。

【0037】

【実施例】

次に、本発明の液体燃料電池を実施例に基づき具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0038】

（実施例 1）

以下のようにして、図 1 と同様の構造の液体燃料電池を作製した。

【0039】

正極は以下のようにして作製した。まず、ライオンアクゾ社製の“ケッチェンブラック EC”（商品名）を 50 質量部、平均粒子径 3 nm の白金微粒子を 50 質量部担持した白金担持カーボンを 10 質量部、エレクトロケミ（Electrochem）社製のプロトン導電性物質“ナフィオン（Nafion）”（商品名、固形分濃度 5 質量%）を 75 質量部、バインダとしてダイキン社製のポリテトラフルオロエチレンエマルジョン溶液“D1”（商品名、エマルジョン濃度 60 質量%）を 10 質量部および水を 5 質量部準備した。これらをホモジナイザーで混合分散し、拡散層であるカーボクロスに白金量が 8 mg/cm² になるように塗布して乾燥した。次に、120℃、10 MPa の条件で 2 分間熱プレスを行ない電極として成型し、正極を得た。

【0040】

負極は以下のように作製した。まず、前記“ケッチェンブラック EC”を 50 質量部、平均粒子径 3 nm の白金ルテニウム合金（合金比 1：1）微粒子を 50 質量部担持した白金担持カーボンを 10 質量部、前記“ナフィオン”を 75 質量部、バインダとして平均分子量 15000 で平均粒子径 1 μm のポリエチレン粉末を 5 質量部および水を 10 質量部準備した。これらをホモジナイザーで均一に混合分散し、拡散層であるカーボクロスに白金量が 8 mg/cm² になるように塗布して乾燥した。次に、120℃、10 MPa の条

件で2分間熱プレスを行ない電極として成型し、負極を得た。

【0041】

電解質層は、デュポン社製の“ナフィオン117”（商品名）を用い、正極および負極でこの電解質層を挟持し、120℃、10MPaの条件で3分間熱プレスを行ない、電極・電解質一体化物を作製した。なお、電極面積は正極、負極ともに10cm²とした。

【0042】

正極の電解質層と反対側に設けられているカバー板および燃料タンクは、ステンレス（SUS316）に絶縁性の塗膜として日本ペイント社製のフェノール樹脂系塗料“マイカスA”（商品名）を塗布したもので構成した。正極集電体は厚さ10μmの金製のシートからなり、エポキシ樹脂を用いて正極と接着した。液体燃料としては、5質量%のメタノール水溶液を用いた。負極集電体は正極集電体と同様の材質で構成した。気液分離膜は細孔を持つPTFE製の膜から構成した。

【0043】

（実施例2）

負極のバインダとして前記ポリエチレン粉末5質量部に代えて、平均粒子径1μmのエチレン・エチルアクリレート共重合体粉末5質量部を用い、プレス時の加熱温度を160℃としたこと以外は、実施例1と同様にして液体燃料電池を作製した。

【0044】

（比較例1）

負極の材料である前記ポリエチレン粉末5質量部と水10質量部に代えて、前記ポリテトラフルオロエチレンエマルジョン溶液“D1”10質量部と水5質量部を用い、プレス時の加熱温度を160℃としたこと以外は、実施例1と同様にして液体燃料電池を作製した。

【0045】

以上のように作製した実施例1、実施例2および比較例1の液体燃料電池に対して、室温下で500mAを印加したときの作動電圧を測定した。その結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

	作動電圧 (V)
実施例1	1.32
実施例2	1.30
比較例1	0.90

【0047】

表1から明らかなように、実施例1および実施例2では、比較例1に比べて作動電圧が高いことが分かる。これは、実施例1および実施例2ではメタノール水溶液に対する負極の濡れ性が大きいため、メタノールの酸化反応が進み、負極性能が向上したものと考えられる。

【0048】

【発明の効果】

以上説明したように本発明の液体燃料電池は、撥水性を付与することなく負極を形成することが可能となり、優れた性能の液体燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

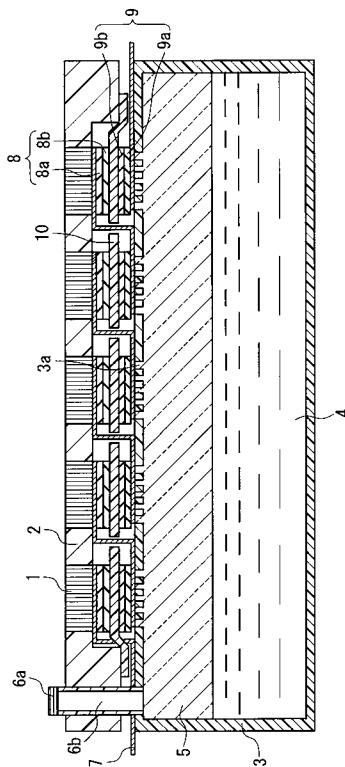
【図 1】 本発明の一実施形態における液体燃料電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 空気孔
- 2 カバー板
- 3 燃料タンク
- 3 a 燃料供給孔
- 4 液体燃料
- 5 燃料吸い上げ材
- 6 a 気液分離膜
- 6 b 気液分離孔兼燃料充填口
- 7 集電体
- 8 正極
- 8 a 拡散層
- 8 b 触媒層
- 9 負極
- 9 a 拡散層
- 9 b 触媒層
- 10 電解質層

10

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 有島 康夫

大阪府茨木市丑寅1丁目1番8号 日立マクセル株式会社内

(72)発明者 柴田 進介

大阪府茨木市丑寅1丁目1番8号 日立マクセル株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA07 AS02 BB01 BB03 BB06 BB08 BB12 EE02 EE03 EE05

EE10 EE17 EE18 EE19 HH01

5H026 AA08 CV06 EE18 HH01