

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3798276号
(P3798276)

(45) 発行日 平成18年7月19日(2006.7.19)

(24) 登録日 平成18年4月28日(2006.4.28)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02	E
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	Z
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	
C 2 5 B 9/00 (2006.01)	C 2 5 B 9/00	A
請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2001-247038 (P2001-247038)	(73) 特許権者	000006013
(22) 出願日	平成13年8月16日(2001.8.16)		三菱電機株式会社
(65) 公開番号	特開2003-59506 (P2003-59506A)		東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
(43) 公開日	平成15年2月28日(2003.2.28)	(73) 特許権者	596102171
審査請求日	平成16年7月14日(2004.7.14)		高井 治
			愛知県名古屋千種区鹿子殿16-4-35
		(73) 特許権者	599038581
			山内 五郎
			東京都武蔵野市境南町2丁目10番21-307号 ラヴィドール武蔵境
		(74) 代理人	100073759
			弁理士 大岩 増雄
		(74) 代理人	100093562
			弁理士 児玉 俊英
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子及び電気化学素子装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素イオン導電性を有する固体電解質からなる固体電解質膜と、白金とチタンとの合金を純酸素の所定の気圧中で上記チタンの一部が酸化チタン粒子として上記合金の表面及び内部に析出する温度で熱処理し、上記固体電解質の一側に形成した触媒機能及び親水性を有する第1の電極と、上記固体電解質膜の他側に形成された触媒機能及び撥水性を有する第2の電極とを備えた電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、固体電解質を用いて化学エネルギーと電気エネルギーとの間のエネルギー交換を行う電気化学素子に関するものである。

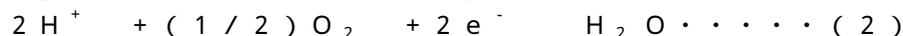
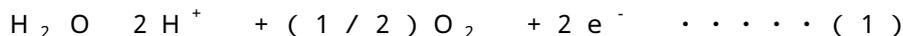
【0002】

【従来の技術】

図7は、固体電解質を用いたエネルギー変換素子として、例えば特開平6-63343号公報に記載された電気化学素子の構成図である。図7において、水素イオン導電性を有する固体電解質膜1の一側に第1の電極2、及び他側に第2の電極3が形成されている。なお、固体電解質膜1は、例えばデュポン(Dupont)社製のナフィオン(Nafion)-117(登録商標)である。第1の電極2は給電機能を有する白金メッキをしたステンレス繊維、チタンのエキスパンドメタル、触媒機能を有する白金黒、及び固体電解

質成分の混合層である。さらに、第2の電極3は給電機能を有する白金メッキをしたステンレス繊維、触媒機能を有する白金黒、及び固体電解質成分の混合層である。4は直流電源で、+側が第1の電極2に接続され、-側が第2の電極3に接続されている。

上記構成において、第1の電極2を高湿度側の高水活量側空間(I)とし、第2の電極3を低湿度側の低水活量側空間(II)としたとき、第1の電極2側で式(1)及び第2の電極3側で式(2)の反応が起こる。



即ち、第1の電極2では水の分解反応が起こり、第2の電極3では水の生成反応が起こることにより、水は高湿度側の高水活量側空間(I)から低湿度側の低水活量側空間(II)へ移行する。 10

ここで、式(1)及び式(2)の反応が進行して、第1の電極2に接する空間の湿度が第2の電極3に接する空間の湿度より低くなっても、その状態を保持することができる。また、高水活量側空間(I)と低水活量側空間(II)との湿度差は印加電圧により制御できる。以上のようにして、各空間(I)(II)の湿度制御を行うことができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来の電気化学素子は以上のように構成されているので、両電極2,3間の水活量差を利用して電気エネルギーを回収する場合の出力電圧は一方の面に湿度100%、他方の面に湿度10%レベルと10倍の活量差を与えても、出力電圧は数mV程度と低く、出力電圧を高くすることが困難であるという問題点があった。 20

この発明は両電極間の水活量差を大きくすることにより、出力電圧を高くすることができる電気化学素子を提供することを目的としたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

この発明に係わる電気化学素子は、水素イオン導電性を有する固体電解質からなる固体電解質膜と、白金とチタンとの合金を純酸素の所定の気圧中で上記チタンの一部が酸化チタン粒子として合金の表面及び内部に析出する温度で熱処理し、固体電解質の一側に形成した触媒機能及び親水性を有する第1の電極と、固体電解質膜の他側に形成された触媒機能及び撥水性を有する第2の電極とを備えたものである。 30

【0005】

【発明の実施の形態】

実施の形態1.

図1は実施の形態1を示す構成図である。図1において、5は固体電解質膜で、水素イオン導電性を有する固体電解質である。固体電解質膜5は、例えば、デュボン社製のナフィオン-117(登録商法)を使用する。6は固体電解質膜5の一側に形成された触媒機能及び親水性を有する第1の電極で、酸化傾向の異なる2種の金属成分を合金化し、酸化傾向の高い方の金属成分を酸化させて表面に酸化物微粒子6aを分散させたものを固体電解質膜5に圧接する。第1の電極6は、例えば触媒機能及び給電機能を有するPtにTiを20原子%固溶させた合金を純酸素900気圧中で、500の熱処理により、図2に示すようにTiのみをアナターゼ型又はツルチル型TiO₂粒子として合金の表面及び内部に析出させる。このとき、合金中にTiの濃度勾配が生じてTiの内部から表面に向かっ 40

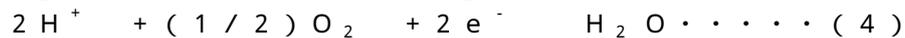
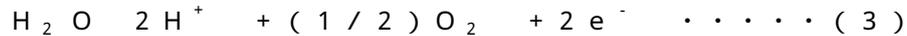
【0006】

7は固体電解質膜5の他側に形成された触媒機能及び撥水性を有する第2の電極で、酸化傾向の異なる2種の金属成分を合金化し、酸化傾向の高い方の金属成分を酸化させて表面に存在する第2の酸化物粒子7aを選択的に除去して、図3に示すようにフラクタル状の突起部7bを形成したものである。第2の電極7は、例えば触媒機能及び給電機能を有するPtにSiを15原子%固溶させた合金を純酸素950気圧中で、800 50

の熱処理により、SiのみをSiO₂粒子として合金の表面及び内部に析出させる。これをボックスカウンティング法によりフラクタル次数を測定した結果、2.25のフラクタル次数を有するフラクタル面が得られた。このフラクタル面は、数nmから数百nmの範囲で所定の値の突起が形成されていた。そして、このフラクタル面にメトキシ型シランカップリング処理を行って、水滴接触角が150度である超撥水性を有する第2の電極7が形成できた。8は両電極6,7間に接続された負荷である。

【0007】

次に動作について説明する。図1から図3において、第1の電極6を高水活量側空間(I)とし、第2の電極7を低水活量側空間(II)として両電極6,7間に負荷8を接続したとき、第1の電極6側では式(3)の反応が起こり、第2の電極7側では式(4)の反応が起こる。



そして、両電極6,7間の水活量差に起因して、式(5)に示す起電力が発生する。

【0008】

【数1】

$$E = E_0 + (RT/nF) 2.303$$

$$\times \text{Log} \frac{[(\text{H}_2\text{O})_{(I)} (\text{H}^+)_{(II)}^2 (\text{O}_2)_{(II)}^{(1/2)}]}{[(\text{H}_2\text{O})_{(II)} (\text{H}^+)_{(I)}^2 (\text{O}_2)_{(I)}^{(1/2)}]}$$

----- (5)

【0009】

式(5)において、(H₂O)は水活量(mmHg)、(H⁺)は水素イオン濃度(mol/L)、(O₂)は酸素圧(mmHg)、添字の(I)は高水活量側、(II)は低水活量側、Eは起電力(V)、E₀は理論起電力でE₀=0、Rは気体定数、Tは絶対温度[K]、Fはファラデー定数、nは電荷移動数でn=2、及び2.303(RT/nF)は30mV(高水活量側(I)と低水活量側(II)との比が10の場合)である。

この場合、両空間(I)、(II)の酸素濃度、及び固体電解質膜5内の水素イオン濃度が一定と仮定したとき、高水活量側と低水活量側との水活量比をパラメータとして図4に示す出力特性が得られた。

以上のように、水素イオン導電性を有する固体電解質からなる固体電解質膜5と、白金とチタンとの合金を純酸素の所定の気圧中で所定の温度で熱処理を行い、上記チタンの一部を酸化チタン粒子として析出させて、上記固体電解質の一側に形成された触媒機能及び親水性を有する第1の電極6と、固体電解質膜5の他側に形成された触媒機能及び撥水性を有する第2の電極7とにより構成したことにより、図4に示すように出力特性の向上を図ることができたため、出力電圧を高くすることができる。

【0010】

また、酸化傾向の異なる2種の金属成分を合金化し、酸化傾向の高い方の金属成分を酸化させて表面に第1の酸化物微粒子6aを分散させたものを第1の電極6とし、酸化傾向の異なる2種の金属成分を合金化し、酸化傾向の高い方の金属成分を酸化させて表面に存在する第2の酸化物微粒子7aを選択的に除去して突起部を形成したものを第2の電極7としたことにより、図4に示すように出力特性の向上を図ることができた。

また、第1の電極の表面が毛細管現象を生ずるように多孔性を有する導電体で構成されていることにより、親水性の向上を図ることができる。

10

20

30

40

50

また、第2の電極の表面をフラクタル状にしたことにより、撥水性の向上を図ることができる。なお、フラクタル面とは、非整数次元を有する形状の総称で表面粗さの度合いである。フラクタル面の程度としてはフラクタル次数Dで表され、Dが2.01以上が望まれる。この値以下では水滴接触角に及ぼす表面粗さが期待できない。

【0011】

さらに、実施の形態1の図1において、固体電解質5の面積 100 cm^2 として、 30°C 、 $60\% \text{RH}$ の条件下で除湿素子として使用する場合、負荷8の代わりに直流電源を接続したとき、第1の電極6側から第2の電極7への水の逆流が抑制されるため、水移動能力が 1.6 g/h となり、従来のものに比べて大幅に改善された。

さらに、実施の形態1において、第1の電極6は、2種の金属、例えばPtとTiとの合金を線材化してから内部酸化を行い、3気圧以上の圧力で圧縮することにより親水性 TiO_2 粒子が分散する線材を形成し、この線材をウェブ状にしたものである。また、第2の電極7は親水性 TiO_2 粒子が分散する線材表面から TiO_2 粒子を除去し、メトキシシランカップリング処理を施すことで撥水性が得られる。これをウェブ状にして第2の電極7を形成する。そして、第1の電極6と第2の電極7との間に固体電解質膜5を挟んで、ホットプレス(190°C 、 30 Kg/cm^2)で固着することにより、同様の効果を期待することができる。

【0012】

実施例1

図5は実施例1を示す構成図である。図5において、5は実施の形態1のものと同様のものである。9は固体電解質膜5の一側に形成された第1の電極で、固体電解質膜5と接する側に触媒機能を有する反応部9aと、この反応部9aの表面側に親水性を有する親水部9bとで構成されている。なお、親水部9bは、例えばチタン表面に白金メッキをした多孔性を有する金属で、深さ方向と孔径との比を大きくして毛細管現象を生ずるように形成されている。10は固体電解質膜5の他側に形成された第2の電極で、固体電解質膜5と接する側に触媒機能を有する反応部10aとこの反応部10aの表面側に撥水性を有する撥水部10bとで構成されている。なお、撥水部10bは、例えばフッ素の含有量が1%から30%の CF_3 末端基を有するフッ素化合物と触媒になる白金との混合層として、フッ化シラン及び白金を原料とするプラズマCVDで突起状に形成されている。突起の高さは、数nmから数百nmとする。11は両電極9, 10間に接続された負荷である。

【0013】

次に動作について説明する。図5において、第1の電極9を高水活量側空間(I)とし、第2の電極10を低水活量側空間(II)として両電極9, 10間に負荷11を接続したとき、第1の電極9側では式(3)の反応が起こり、第2の電極10側では式(4)の反応が起こる。そして、両電極9, 10間の水活量差に起因して、式(5)に示す起電力が発生する。この場合両空間(I)、(II)の酸素濃度、及び固体電解質膜5の水素イオン濃度が一定としたとき、 0.8 cm^2 あたりに 500 mV 、 $200\text{ }\mu\text{A}$ の出力特性を得ることができた。

以上のように、水素イオン導電性を有する固体電解質からなる固体電解質膜5と、固体電解質膜5と接する側に触媒機能を有する反応部9aと、この反応部9aの表面側に親水性を有する親水部9bとで構成され、上記固体電解質の一側に形成された触媒機能及び親水性を有する第1の電極9と、固体電解質膜5の他側に形成された触媒機能及び撥水性を有する第2の電極10とにより構成したことにより、図4に示すように出力特性の向上を図ることができたため、出力電圧を高くすることができる。

【0014】

実施の形態1及び実施例1において、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子を重量分率で55~95%、ポリフッカピニリデン(PVDF)を5~35%、及びパーフルオロエーテルを1~5%混合したものを第2の電極7, 10に付着させることにより、第2の電極7, 10の撥水性を向上させることができる。

なお、PTFEは55%以下では撥水性が発揮されず、95%以上では密着力がなくなる

10

20

30

40

50

。また、P V D F は 5 % 以下では密着力がなく、3 5 % 以上では撥水性が低下する。さらに、パーフルオロエーテルは 1 % 以下では撥水性が持続せず、5 % 以上では撥水性が低下する。

【0015】

実施例 2 .

図 6 は実施例 2 を示す構成図である。図 6 において、5 は実施の形態 1 のものと同様のものである。1 2 は固体電解質膜 5 の一側に P t 無電解メッキで形成された触媒機能を有する第 1 の電極で、表面にプラズマ、真空紫外光、及びオゾンガスの少なくとも 1 種を照射して親水性を付与している。また、第 1 の電極 1 2 は親水基を有する物質を堆積密着させて親水性を付与してもよい。1 3 は固体電解質膜 5 の他側に P t 無電解メッキで形成された触媒機能を有する第 2 の電極で、有機化合物、有機フッ素化合物のいずれかを原料として、C V D 法、スパッタ法、蒸着法、ディッピング法のいずれかにより、撥水成分を表面に堆積密着させたものである。例えば、有機珪素化合物を用いて低温プラズマ反応をさせることにより、テトラメチルシラン、トリメチルメトキシシラン等の撥水性酸化珪素皮膜を堆積密着させることができる。有機珪素化合物（テトラメチルシラン、テトラエトキシシラン等）と有機フッ素化合物（フルオロアルキルシラン等）を化学気相反応（C V D 法）させることにより、撥水性を有する撥水性シリコン皮膜を堆積密着させることができる（図 7 参照）。

10

【0016】

また、有機フッ素化合物であるポリテトラフルオロエチレンをターゲットとしてスパッタ法により第 2 の電極 1 3 上に撥水性のポリテトラフルオロエチレン皮膜を密着堆積させることができる。同様にポリテトラフルオロエチレンを蒸着原料として蒸着法により第 2 の電極 1 3 上に撥水性のポリテトラフルオロエチレン皮膜を密着堆積させることができる。また、ポリフッ化ビニリデンを溶剤に分散させ、ディッピング法により第 2 の電極 1 3 上に撥水性のフッ素化合物皮膜を堆積密着させることができる。1 4 は両電極 1 2 , 1 3 間に接続された負荷である。

20

次に動作について説明する。図 6 及び図 7 において、第 1 の電極 1 2 を高水活量側空間（I）とし、第 2 の電極 1 3 を低水活量側空間（II）として両電極 1 2 , 1 3 間に負荷 1 4 を接続したとき、第 1 の電極 1 2 側では式（3）の反応が起こり、第 2 の電極 1 3 側では式（4）の反応が起こる。そして、両電極 1 2 , 1 3 間の水活量差に起因して、式（5）に示す起電力が発生する。

30

【0017】

この場合、両空間（I）、（II）の酸素濃度、及び固体電解質膜 5 内の水素イオン濃度が一定と仮定したとき、高水活量側と低水活量側との水活量比をパラメータとして図 4 に示す出力特性が得られた。

以上のように、水素イオン導電性を有する固体電解質膜 5 と、固体電解質膜 5 の一側に形成された触媒機能及び親水性を有する第 1 の電極 1 2 の表面にプラズマ、真空紫外光、及びオゾンの少なくとも一つを照射したことにより、水滴接触角が 0 度の超親水性が得られた。さらに、固体電解質膜 5 の他側に形成された触媒機能及び撥水性を有する第 2 の電極 1 3 の表面にパーフルオロアルキルシランをプラズマ C V D により分解した分解物を堆積密着させたことにより、水滴接触角が 1 5 0 度の超撥水性が得られた。

40

以上のように、水素イオン導電性を有する固体電解質からなる固体電解質膜 5 と、表面にプラズマ、真空紫外光、及びオゾンガスの少なくとも 1 種を照射して親水性を付与して上記固体電解質の一側に形成された触媒機能及び親水性を有する第 1 の電極 1 2 と、固体電解質膜 5 の他側に形成された触媒機能及び撥水性を有する第 2 の電極 1 3 とにより構成したことにより、図 4 に示すように出力特性の向上を図ることができたため、出力電圧を高くすることができる。

【0018】

実施例 3 .

図 8 は実施例 3 を示す構成図である。図 8 において、5 は実施の形態 1 のものと同様の

50

ものである。15は絶縁性を有する平板状の基体で、例えば多孔性のセラミックである。16は基体15上に所定の間隔で形成された触媒機能及び親水性を有する金属又はセラミック等の導電体からなる第1の電極で、深さ方向と孔径との比を大きくして毛細管現象を生ずるように形成されている。なお、第1の電極16の上面と固体電解質膜5の一側とが接するように固体電解質膜5が形成されている。17は固体電解質膜5の他側に形成された第2の電極で、触媒機能及び撥水機能を有する。なお、15～17で電気化学素子18が形成されている。19は第1の端子で、図示右端の第1電極16に接続されている。20は第2の端子で、後述の接続体22を介して図示左端の第2の電極17と接続されている。21は接続体で、隣接した電気化学素子18の第1の電極16と第2の電極17との間を接続している。22は接続体で、図示左端の第2の電極17と第2の端子20とを接続している。23はアルミナ等の絶縁体で、固体電解質膜5及び第1の電極16と各接続体21, 22との間を絶縁している。24はアルミナ等の絶縁体で、固体電解質膜5及び第2の電極17と接続体21との間を絶縁している。

10

上記構成において、第1の電極16側である基体15を高水活量側とし、第2の電極17側を低水活量側として両電極16, 17間に負荷(図示せず)を接続したとき、両電極16, 17間の水活量差に応じて、直列接続した電気化学素子18に比例した出力電圧を得ることができた。

【0019】

実施例3において、複数個の電気化学素子18を直列接続したものについて説明したが、1個の電気化学素子18で構成して単体で使用するか、複数個を直列接続しても同様の効果を期待することができる。

20

また、実施例3において、平板状の基体15に電気化学素子18を形成したものについて説明したが、基体15を円筒状にして、内面に電気化学素子18を形成し、円筒内に水蒸気を通すことにより電力を得ることができる。

さらに、水素イオン導電性を有する固体電解質として SrCeO_3 を使用することにより、300°C以上の高温の水蒸気エネルギーから電気エネルギーを回収することができる。

【0020】

【発明の効果】

この発明によれば、水素イオン導電性を有する固体電解質からなる固体電解質膜と、白金とチタンとの合金を純酸素の所定の気圧中でチタンの一部が酸化チタン粒子として合金の表面及び内部に析出する温度で熱処理し、固体電解質の一側に形成した触媒機能及び親水性を有する第1の電極と、固体電解質膜の他側に形成された触媒機能及び撥水性を有する第2の電極とにより構成したことにより、出力特性の向上を図ることができたため、出力電圧を高くすることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態1を示す構成図である。

【図2】 図1の第1の電極の断面図である。

【図3】 図1の第2の電極の断面図である。

【図4】 図1の出力特性を示す説明図である。

40

【図5】 実施例1を示す構成図である。

【図6】 実施例2を示す構成図である。

【図7】 図6の要部の説明図である。

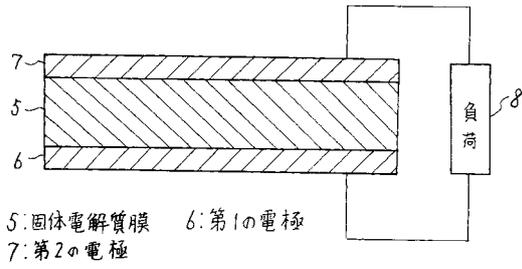
【図8】 実施例3を示す構成図である。

【図9】 従来の電気化学素子の構成図である。

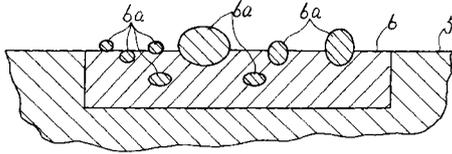
【符号の説明】

5 固体電解質膜、6, 9, 12, 16 第1の電極、
7, 10, 13, 17 第2の電極、15 基体、18 電気化学素子。

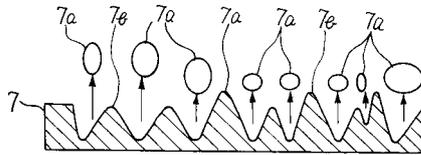
【 図 1 】



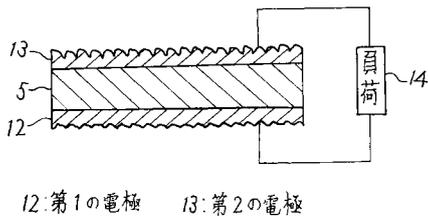
【 図 2 】



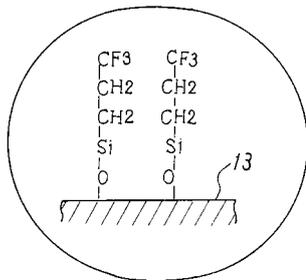
【 図 3 】



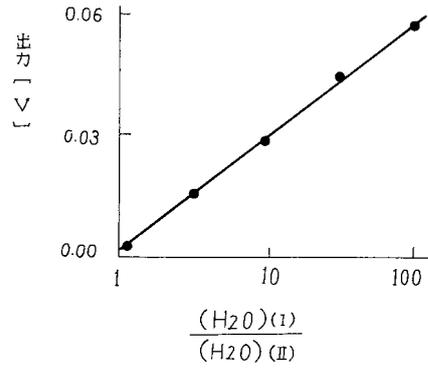
【 図 6 】



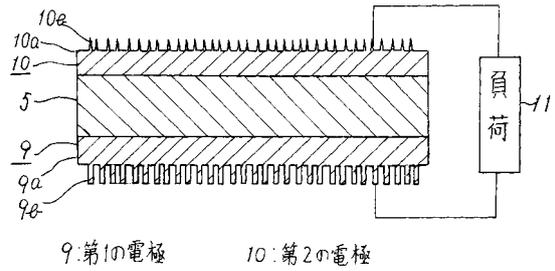
【 図 7 】



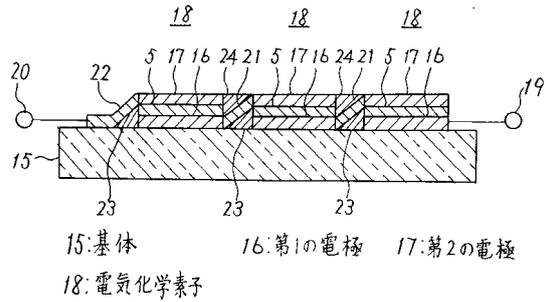
【 図 4 】



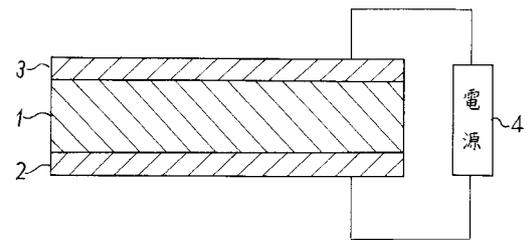
【 図 5 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 5 B	9/08	(2006.01)	C 2 5 B 9/00 L
C 2 5 B	11/06	(2006.01)	C 2 5 B 11/06 A
C 2 5 B	11/08	(2006.01)	C 2 5 B 11/08 A
B 0 1 D	53/26	(2006.01)	B 0 1 D 53/26 Z
B 0 1 D	53/32	(2006.01)	B 0 1 D 53/32

(74)代理人 100088199

弁理士 竹中 岑生

(74)代理人 100094916

弁理士 村上 啓吾

(72)発明者 山内 四郎

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 木村 秀

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 寺内 博一

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 高井 治

愛知県名古屋市中種区鹿子殿16-4-35

(72)発明者 山内 五郎

東京都八王子市みつい台1-10-13

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開昭63-064267(JP,A)

特開平09-245800(JP,A)

特開平07-134995(JP,A)

特開平08-164319(JP,A)

特開平07-211329(JP,A)

特開平08-081776(JP,A)

特開平10-270052(JP,A)

特開2000-243411(JP,A)

特開平08-138715(JP,A)

特開平03-167752(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02

H01M 4/86-4/96

C25B 9/00

C25B 11/00

B01D 53/26

B01D 53/32