

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7308576号  
(P7308576)

(45)発行日 令和5年7月14日(2023.7.14)

(24)登録日 令和5年7月6日(2023.7.6)

(51)Int. Cl.	F I
H O 1 M 8/00 (2016.01)	H O 1 M 8/00 Z
H O 1 M 8/02 (2016.01)	H O 1 M 8/02
H O 1 M 4/90 (2006.01)	H O 1 M 4/90 M
H O 1 M 4/92 (2006.01)	H O 1 M 4/90 Y
H O 1 M 14/00 (2006.01)	H O 1 M 4/92

請求項の数 13 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-524427(P2022-524427)	(73)特許権者	503360115
(86)(22)出願日	令和3年5月13日(2021.5.13)		国立研究開発法人科学技術振興機構
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/018285		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(87)国際公開番号	W02021/235326	(74)代理人	100099759
(87)国際公開日	令和3年11月25日(2021.11.25)		弁理士 青木 篤
審査請求日	令和4年6月15日(2022.6.15)	(74)代理人	100123582
(31)優先権主張番号	特願2020-89162(P2020-89162)		弁理士 三橋 真二
(32)優先日	令和2年5月21日(2020.5.21)	(74)代理人	100141977
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 中島 勝
		(74)代理人	100117019
			弁理士 渡辺 陽一
		(74)代理人	100123593
			弁理士 関根 宣夫
		(74)代理人	100217179
			弁理士 村上 智史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光駆動型燃料電池、そのカソード向け触媒、そのアノード向け触媒、及び、メタンをメタノールに変換することを含むメタノール製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

カソード、アノード、並びに前記カソードと前記アノードとの間のプロトン透過膜を備えており、

前記アノードが、嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を備えており、前記アノードに、メタンと水とが供給され、かつ光が照射されて、前記アノードに供給された前記メタン及び前記水から、嫌氣的メタン酸化反応によって、メタノール、プロトン、及び電子が生じ、前記プロトンが、前記プロトン透過膜を通過して、前記カソードに移動し、前記電子が、外部回路を介して、前記カソードに移動し、

前記カソードが、好氣的メタン酸化反应用光触媒を備えており、前記カソードに、メタンと酸素とが供給され、かつ光が照射されて、前記カソードに供給された前記メタン及び前記酸素、並びに前記アノードから移動してきた前記プロトン及び前記電子から、好氣的メタン酸化反応によって、メタノール及び水が生じる、  
光駆動型燃料電池。

【請求項2】

前記嫌氣的メタン酸化反应用光触媒が、有機金属錯体を含む、請求項1に記載の光駆動型燃料電池。

【請求項3】

前記嫌氣的メタン酸化反应用光触媒に含まれる有機金属錯体が、配位子としてのペンタメチルシクロペンタジエン、及び金属中心としてのイリジウムを有する、請求項2に記載

の光駆動型燃料電池。

【請求項 4】

前記嫌氣的メタン酸化反应用光触媒に含まれる有機金属錯体が、配位子としてのシクロペンタジエン、及び金属中心としてのマンガン又は鉄を有する、請求項 2 に記載の光駆動型燃料電池。

【請求項 5】

前記好氣的メタン酸化反应用光触媒が、有機金属錯体を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の光駆動型燃料電池。

【請求項 6】

前記好氣的メタン酸化反应用光触媒に含まれる有機金属錯体が、配位子としてのペンタメチルシクロペンタジエン、及び金属中心としてのルテニウムを有する、請求項 5 に記載の光駆動型燃料電池。

10

【請求項 7】

少なくとも部分的に光透過性である、アノード側光透過性基材及びカソード側光透過性基材を有しており、

前記アノードが、前記アノード側光透過性基材と前記プロトン透過膜との間に位置しており、かつ/又は、前記カソードが、前記カソード側光透過性基材と前記プロトン透過膜との間に位置している、

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の光駆動型燃料電池。

【請求項 8】

20

(1) 前記カソードが、好氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層とカソード側ガス拡散層とを含み、

(2) 前記アノードが、嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層とアノード側ガス拡散層とを含み、

(3) 前記カソード側ガス拡散層が、前記カソード側光透過性基材に面して配置されており、前記アノード側ガス拡散層が、前記アノード側光透過性基材に面して配置されており、前記好氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層が、前記プロトン透過膜のカソード側の膜面に面して配置されており、かつ、前記嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層が、前記プロトン透過膜のアノード側の膜面に面して配置されている、

請求項 7 に記載の光駆動型燃料電池。

30

【請求項 9】

有機金属錯体を含む嫌氣的メタン酸化反应用光触媒であって、前記有機金属錯体が、配位子としてのペンタメチルシクロペンタジエン、及び金属中心としてのイリジウムを有する、触媒。

【請求項 10】

有機金属錯体を含む嫌氣的メタン酸化反应用光触媒であって、前記有機金属錯体が、配位子としてのシクロペンタジエン、及び金属中心としてのマンガン又は鉄を有する、触媒。

【請求項 11】

請求項 9 又は 10 に記載の嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を、メタンと水とに接触させることを含む、メタノールの製造方法。

40

【請求項 12】

有機金属錯体を含む好氣的メタン酸化反应用光触媒であって、前記有機金属錯体が、配位子としてのペンタメチルシクロペンタジエン、及び金属中心としてのルテニウムを有する、触媒。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の好氣的メタン酸化反应用光触媒を、メタンと酸素とに接触させることを含む、メタノールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、光駆動型燃料電池、そのカソード向け触媒、そのアノード向け触媒、及び、メタンをメタノールに変換することを含むメタノール製造方法、に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

従来から、燃料電池として、例えば、固体高分子型燃料電池、アルカリ電解質型燃料電池、リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体酸化物型燃料電池等が開発され、実用化されている。更に、最近では、光触媒を用いた燃料電池（光駆動型燃料電池）が、提案されている。この光駆動型燃料電池は、アノードへの光照射を必要とし、バイオマスや廃棄物等に含まれる有機化合物や窒素含有化合物を燃料として用いることができる。このため、光駆動型燃料電池は、資源を有効利用できるという従来の燃料電池にはない利点を有している。

10

## 【 0 0 0 3 】

非特許文献 1 は、アノードに二酸化チタンの薄層を用い、カソードに白金を用い、グルコースを二酸化チタン電極上で光触媒的に酸化し、生じた電子を外部回路に取り出すことにより発電する燃料電池について記載している（図 1 参照）。

## 【 先行技術文献 】

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 4 】

【 非特許文献 1 】 J . A p p l . E l e c t r o c h e m . , 3 7 , 1 0 3 9 ( 2 0 0 7 )

20

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

従来の光駆動型燃料電池は、発電特性が十分ではなかった。

## 【 0 0 0 6 】

そこで、本発明は、発電特性に優れる光駆動型燃料電池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 】

## 【 0 0 0 7 】

前記目的を達成するために、本発明の光駆動型燃料電池は、下記の特徴を有する：

[ 1 ] カソード、アノード、並びに前記カソードと前記アノードとの間のプロトン透過膜を備えており、

30

前記アノードが、嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を備えており、前記アノードに、メタンと水とが供給され、かつ光が照射されて、前記アノードに供給された前記メタン及び前記水から、嫌氣的メタン酸化反応によって、メタノール、プロトン、及び電子が生じ、前記プロトンが、前記プロトン透過膜を通過して、前記カソードに移動し、前記電子が、外部回路を介して、前記カソードに移動し、

前記カソードが、好氣的メタン酸化反应用光触媒を備えており、前記カソードに、メタンと酸素とが供給され、かつ光が照射されて、前記カソードに供給された前記メタン及び前記酸素、並びに前記アノードから移動してきた前記プロトン及び前記電子から、好氣的メタン酸化反応によって、メタノール及び水が生じる、

40

光駆動型燃料電池。

## 【 0 0 0 8 】

さらに本発明は、以下の発明を含む。

[ 2 ] 前記嫌氣的メタン酸化反应用光触媒が、有機金属錯体を含む、[ 1 ] に記載の光駆動型燃料電池。

[ 3 ] 前記嫌氣的メタン酸化反应用光触媒に含まれる有機金属錯体が、配位子としてのペンタメチルシクロペンタジエン、及び金属中心としてのイリジウムを有する、[ 2 ] に記載の光駆動型燃料電池。

[ 4 ] 前記嫌氣的メタン酸化反应用光触媒に含まれる有機金属錯体が、配位子としてのシクロペンタジエン、及び金属中心としてのマンガン又は鉄を有する、[ 2 ] に記載の光駆

50

動型燃料電池。

[ 5 ] 前記好氣的メタン酸化反应用光触媒が、有機金属錯体を含む、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の光駆動型燃料電池。

[ 6 ] 前記好氣的メタン酸化反应用光触媒に含まれる有機金属錯体が、配位子としてのペンタメチルシクロペンタジエン、及び金属中心としてのルテニウムを有する、[ 5 ] に記載の光駆動型燃料電池。

[ 7 ] 少なくとも部分的に光透過性である、アノード側光透過性基材及びカソード側光透過性基材を有しており、

前記アノードが、前記アノード側光透過性基材と前記プロトン透過膜との間に位置しており、かつ/又は、前記カソードが、前記カソード側光透過性基材と前記プロトン透過膜との間に位置している、

[ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載の光駆動型燃料電池。

[ 8 ] ( 1 ) 前記カソードが、好氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層とカソード側ガス拡散層とを含み、

( 2 ) 前記アノードが、嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層とアノード側ガス拡散層とを含み、

( 3 ) 前記カソード側ガス拡散層が、前記カソード側光透過性基材に面して配置されており、前記アノード側ガス拡散層が、前記アノード側光透過性基材に面して配置されており、前記好氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層が、前記プロトン透過膜のカソード側の膜面に面して配置されており、かつ、前記嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層が、前記プロトン透過膜のアノード側の膜面に面して配置されている、

[ 7 ] に記載の光駆動型燃料電池。

[ 9 ] 有機金属錯体を含む嫌氣的メタン酸化反应用光触媒であって、前記有機金属錯体が、配位子としてのペンタメチルシクロペンタジエン、及び金属中心としてのイリジウムを有する、触媒。

[ 10 ] 有機金属錯体を含む嫌氣的メタン酸化反应用光触媒であって、前記有機金属錯体が、配位子としてのシクロペンタジエン、及び金属中心としてのマンガン又は鉄を有する、触媒。

[ 11 ] [ 9 ] 又は [ 10 ] に記載の嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を、メタンと水とに接触させることを含む、メタノールの製造方法。

[ 12 ] 有機金属錯体を含む好氣的メタン酸化反应用光触媒であって、前記有機金属錯体が、配位子としてのペンタメチルシクロペンタジエン、及び金属中心としてのルテニウムを有する、触媒。

[ 13 ] [ 12 ] に記載の好氣的メタン酸化反应用光触媒を、メタンと酸素とに接触させることを含む、メタノールの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、発電特性に優れる光駆動型燃料電池を提供することができる。

【 0 0 1 0 】

また、本発明によれば、脱硫器、改質器、CO変換器、水蒸気分離器等を必要とせず、コンパクトな光駆動型燃料電池を提供することができる。また、本発明によれば、光駆動型燃料電池のカソード向け触媒、光駆動型燃料電池のアノード向け触媒、及び、メタンをメタノールに変換することを含むメタノール製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図1】図1は、従来技術に係る色素増感太陽電池の発電メカニズムを示す概念図である。

【図2】図2は、本発明に係る発電メカニズムを示す概念図である。

【図3】図3は、本発明の1つの態様に係る光駆動型燃料電池の構造と物質変換とを示す模式図である。

10

20

30

40

50

【図4】図4は、本発明のエネルギーダイヤグラムを示す概念図である。

【図5A】図5Aは、本発明の1つの態様に係る光駆動型燃料電池の反応装置本体を示す断面模式図である。

【図5B】図5Bは、本発明の1つの態様に係る光駆動型燃料電池の構成要素である集電体の平面模式図である。

【図6】図6は、本発明の実施例に係る有機金属錯体のX線結晶構造解析の結果を示す。

【図7】図7は、本願に係る測定システムを示す図である。

【図8】図8は、本発明に係る実施例の発電性能を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

上記の目的を達成するために、本発明者等は、一連の研究を重ねたところ、従来の光駆動型燃料電池の発電特性が十分でないのは、アノード側の電子の発生及びカソード側の電子の授受の効率が十分でないことに起因することを見出した。この知見に基づき、本発明者等は、アノード側の電子の発生及びカソード側の電子の授受の効率を向上させるために、アノードにおける嫌氣的メタン酸化反応により生じたプロトンが、プロトン透過膜を通過して、アノードからカソードに移動し、アノードにおいて嫌氣的メタン酸化反应用光触媒による嫌氣的メタン酸化反応により生じた電子が、外部回路を通じてアノードからカソードに移動し、カソードにおいて、アノードから移動してきたプロトンの存在下、酸素が、アノードから移動してきた電子により還元される酸化還元反応が生じ、この酸化還元反応が、カソードにおける好氣的メタン酸化反应用光触媒による好氣的メタン酸化反応であるシステムを用いることを着想した(図2を参照)。図2に例示されるシステムでは、起電力は、「酸化チタンの荷電子帯の酸化電位」と「酸化付加錯体(錯体+O<sub>2</sub>)の還元電位」の差から生じる。

10

20

【0013】

この着想に基づき、本発明者等は、さらに、研究を重ねたところ、プロトン透過膜を用いてアノードとカソードとに区画された二反応場構造において、光の照射下で、アノードに供給されるメタンと水とを用いて嫌氣的メタン酸化反応を生じさせれば、アノードにおける電子の発生の効率を向上させることができ、かつ、光の照射下で、カソードに供給されるメタンと酸素とを用いて好氣的メタン酸化反応を生じさせれば、カソードにおける電子の授受の効率を向上させることができ、その結果、発電特性を大幅に向上できることを見出し、本発明に至った(図3を参照)。

30

【0014】

本発明の光駆動型燃料電池が発電特性に優れるメカニズムは、下記のようなメカニズムに基づくと推測される。すなわち、以下で説明する触媒反応サイクルと、以下で説明する触媒活性化・再生サイクルとが組み合わせられてなるメカニズムを挙げることができる。

【0015】

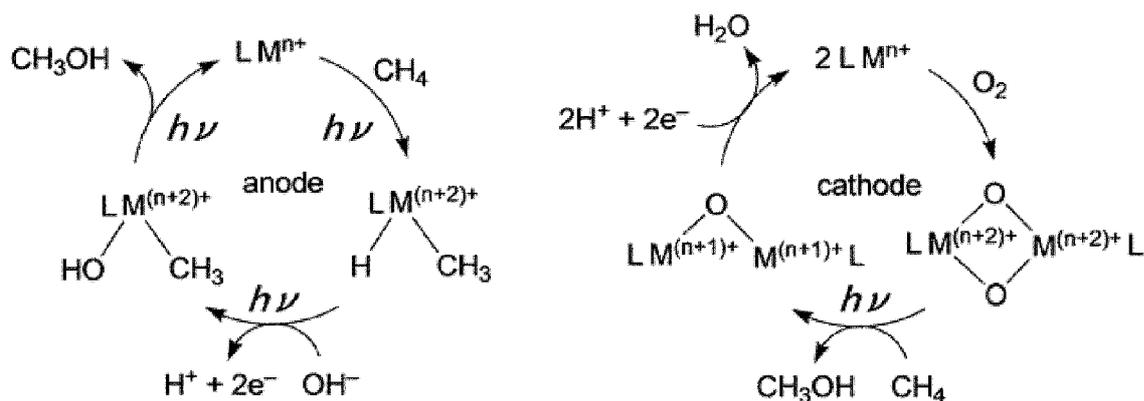
まずは、触媒反応サイクルに関して述べる。触媒反応サイクルに関わるシステムとしては、例えば、以下の式(1)で示される「一般式で表されるメカニズム」(ここで、式中のMは金属を表し、Lは配位子を表す。)のように、アノード(anode)における嫌氣的メタン酸化反応に基づく触媒反応サイクルと、カソード(cathode)における好氣的メタン酸化反応に基づく触媒反応サイクルとからなるシステムを挙げることができる。

40

【0016】

【化 1】

&lt;式 (1)&gt;

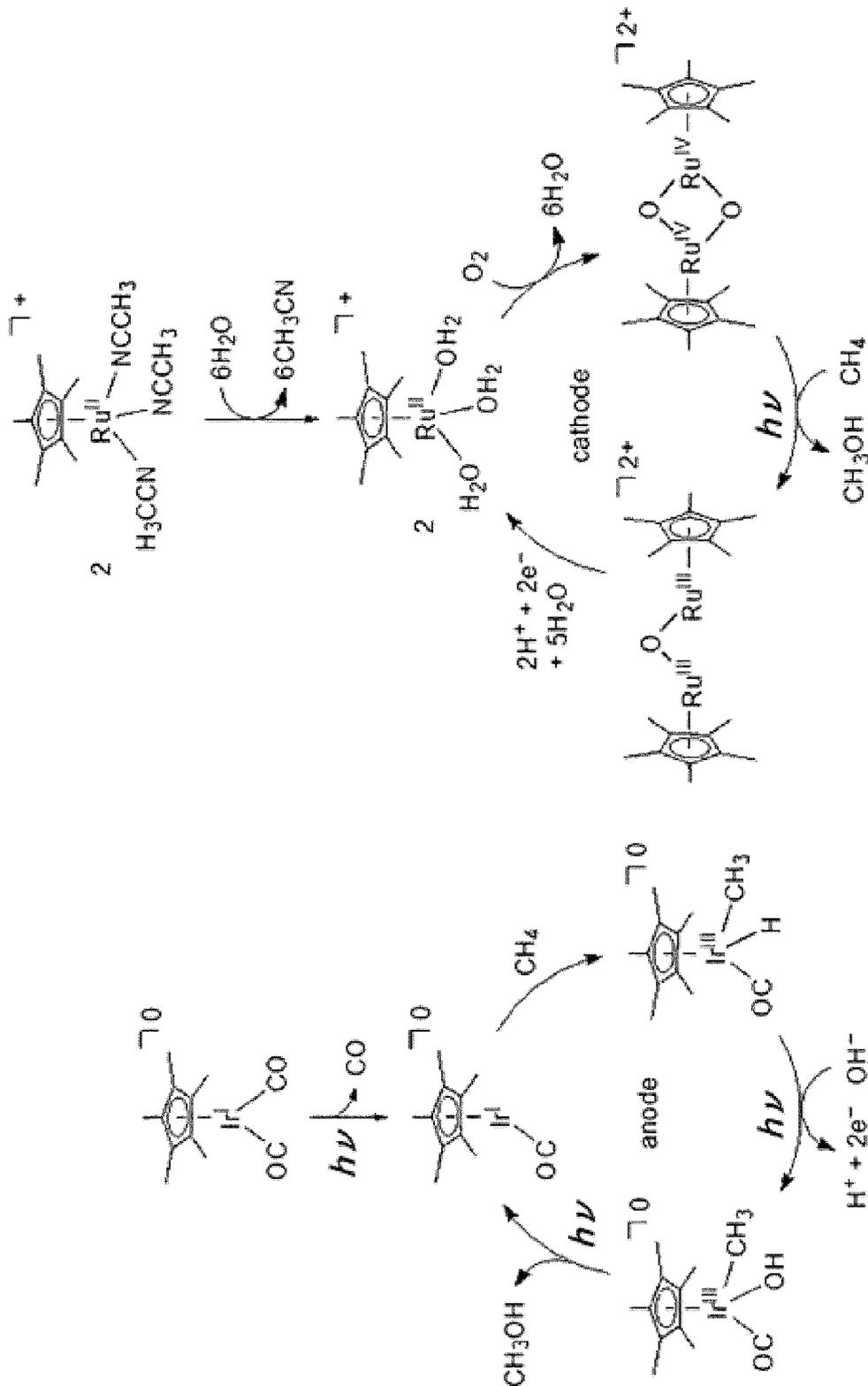


【0017】

次いで、触媒活性化・再生サイクルに関して述べる。触媒活性化・再生サイクルに関わるシステムとしては、例えば、以下の式(2)で示される「具体的なメカニズム」のように、アノードにおける嫌氣的メタン酸化反应用光触媒に含まれる有機金属錯体(具体的には、例えば、有機金属錯体を構成する配位子が、ペンタメチルシクロペンタジエンを含み、かつ、有機金属錯体における金属中心となる遷移金属が一価のイリジウムである場合や、有機金属錯体を構成する配位子が、シクロペンタジエンを含み、かつ、有機金属錯体における金属中心となる遷移金属が一価の鉄又は一価のマンガンである場合)の触媒活性化・再生サイクルと、カソードにおける好氣的メタン酸化反应用光触媒に含まれる有機金属錯体(具体的には、例えば、有機金属錯体を構成する配位子が、ペンタメチルシクロペンタジエンを含み、かつ、有機金属錯体における金属中心となる遷移金属が四価のルテニウムである場合)の触媒活性化・再生サイクルとからなるシステムを挙げることができる。

【0018】

【化2】  
 <式(2)>



【0019】

以上のようなメカニズムによって、電子の発生の効率及び電子の授受の効率を同時に向上させることができると推測される。なお、前述のメカニズムは推測であり、本発明を何ら限定しない。

【0020】

光駆動型燃料電池

本開示に係る光駆動型燃料電池は、  
カソード、アノード、並びにカソードとアノードとの間のプロトン透過膜を備えており

、  
アノードが、嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を備えており、アノードに、メタンと水とが供給され、かつ光が照射されて、アノードに供給されたメタン及び水から、嫌氣的メタン酸化反応によって、メタノール、プロトン、及び電子が生じ、プロトンが、プロトン透過膜を通過して、カソードに移動し、電子が、外部回路を介して、カソードに移動し、

カソードが、好氣的メタン酸化反应用光触媒を備えており、カソードに、メタンと酸素とが供給され、かつ光が照射されて、カソードに供給されたメタン及び酸素、並びにアノードから移動してきたプロトン及び電子から、好氣的メタン酸化反応によって、メタノール及び水が生じる。

10

#### 【0021】

以下、本発明の光駆動型燃料電池について図面を参照して詳細に説明する。ただし、本発明の光駆動型燃料電池は、以下の記載により制限されない。

#### 【0022】

##### 光駆動型燃料電池

図3は、本発明の光駆動型燃料電池の構成の一例を示す模式図である。図3においては、わかりやすくするために、各構成部材の大きさ、比率等は実際とは異なっている。図示のとおり、光駆動型燃料電池10は、カソード11と、アノード12と、カソード11及びアノード12の間のプロトン透過膜14とを有している。カソード11とアノード12とは、外部回路15を介して、電氣的に接続されている。アノード12には、メタン16及び水17が供給される。カソード11には、メタン16及び酸素18が供給される。

20

#### 【0023】

図3の光駆動型燃料電池のアノード12は、例えば酸化チタンである電極材料124、及び嫌氣的メタン酸化反应用光触媒126を有している。アノード12にメタンと水とが供給され、かつ光が照射されることによって、アノードに供給されたメタン及び水から、嫌氣的メタン酸化反応によって、メタノール、プロトン、及び電子が生じる。このようにして生じたプロトンが、プロトン透過膜14を通過して、カソード11に移動し、かつ、電子が、外部回路15を介して、カソード11に移動する。

#### 【0024】

図3の光駆動型燃料電池のカソード11は、好氣的メタン酸化反应用光触媒を有している。カソード11に、メタンと酸素とが供給され、かつ光が照射されることによって、カソード11に供給されたメタン及び酸素、並びにアノード12から移動してきたプロトン及び電子から、好氣的メタン酸化反応によって、メタノール及び水が生じる。

30

#### 【0025】

好氣的メタン酸化反応が起こるカソード反応場118と、嫌氣的メタン酸化反応が起こるアノード反応場128とは、プロトン透過膜を介して互いに隔離されており、それにより2つの反応場が形成されている。

#### 【0026】

本発明の光駆動型燃料電池の発電方法について、より詳細に説明する。なお、本発明の光駆動型燃料電池の発電方法は、この例に限定されない。

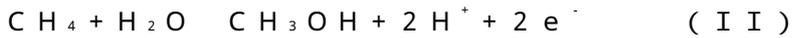
40

#### 【0027】

嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を含むアノード12に、光触媒のバンドギャップ以上のエネルギーを有する光が、照射される。これにより、アノード12に含まれる光触媒の価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯に、正孔( $h^+$ )が生じる。メタンの界面に達した正孔( $h^+$ )は、水の存在下においてメタンをメタノールに酸化して、プロトン( $H^+$ )を発生させる。また、励起された電子は、伝導帯に生じている電位勾配に沿って移動し、外部導線を通じてカソード11に達する。これにより、外部回路15に光電流が発生する。

アノード側の反応を、下記式(II)に示す：

50



【0028】

好氣的メタン酸化反应用光触媒を含むカソード11に、光触媒のバンドギャップ以上のエネルギーを有する光が、照射される。これにより、カソード11に含まれる光触媒の価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯には、正孔(h<sup>+</sup>)が生じる。このように生じた正孔(h<sup>+</sup>)は、メタン16の界面に達する。一方、アノード12で発生したプロトン(H<sup>+</sup>)が、プロトン透過膜14を透過して、カソード11に移動することで、カソード11に供給される。このようにして、メタン16の界面に達した正孔(h<sup>+</sup>)及びカソード11に供給されたプロトン(H<sup>+</sup>)、並びに酸素の存在下において、メタンがメタノールに酸化される。同時に、アノード12で発生した電子が、外部回路15を介してカソード11に移動し、カソード11に達したこの電子によって、酸素が水に還元される。これにより、カソード11側の酸化還元反応が実現されている。このとき、カソード11のプロトン(H<sup>+</sup>)は、酸化還元反応により減少する。

10

カソード側の反応を、下記式(III)に示す：



【0029】

このように、本発明の光駆動型燃料電池では、完全な回路が実現されており、定常的に光電流を発生させることが可能となっている。図4に、本発明のエネルギーダイアグラムの概念図を示す。

【0030】

20

図3に示される例示的な実施態様では、カソード反応場118及びアノード反応場128が、プロトン透過膜14によって、互いに同じ大きさで区画されている。しかしながら、プロトン透過膜14が、カソード11寄りに配置されていてもよく、又はアノード12寄りに配置されていてもよく、それによって、カソード反応場118及びアノード反応場128の大きさが、互いに異なるようになっていてもよい。図3の例では、カソード11及びアノード12は、それぞれ1つであるが、カソード11及びアノード12は、それぞれ複数であってもよい。

【0031】

本発明の光駆動型燃料電池は、カソード11及びアノード12にメタン16を供給する機構、アノード12に水17を供給する機構、カソード11に酸素18を供給する機構、酸化反応熱を除去又は回収する機構等を備えることができる。また、カソード11及びアノード12に供給するメタンを循環させて再利用してもよい。カソード11及びアノード12にメタンを供給する機構としては、散気管等のメタンを微小な気泡として溶媒中に供給できる装置が挙げられる。各チャンバ内のメタン濃度を高い濃度で維持するために、カソード反応場118及びアノード反応場128にメタンを圧入できる装置、特にカソード11及びアノード12にメタンを圧入できる装置を、設けてもよい。

30

【0032】

また、メタン16は、溶存酸素が除去されていることが好ましい。溶存酸素の除去は、例えば、アノードへの不活性ガス導入手段を用いて、不活性ガスのパージにより実施される。不活性ガスのパージは、この例に限定されない。不活性ガスのパージは、例えば、予め発電前に実施されてもよいし、予め実施された上でこの例のように発電中に実施されてもよい。なお、本発明の光駆動型燃料電池は、この例に限定されない。本発明の光駆動型燃料電池は、不活性ガス導入手段を備えていなくてもよい。

40

【0033】

さらに、本発明の光駆動型燃料電池は、照射する光の波長や強度の可変機能を備えた光源を備えていてもよく、かつ/又は、カソード11に供給するメタンと酸素との混合比を可変可能な機能を備えていてもよく、かつ/又は、アノード12およびカソード11に供給するメタンや酸素の湿度を可変可能な機能を備えていてもよい。

【0034】

本発明の光駆動型燃料電池の発電時の動作温度は、特に限定されない。光駆動型燃料電

50

池は、室温でも十分な動作が得られるが、光触媒によるメタンの酸化速度を向上させる観点からは、高温下で動作させることが好ましい。動作温度は、例えば、5 ~ 95 の範囲、好ましくは10 ~ 90 の範囲、より好ましくは20 ~ 80 の範囲、特に好ましくは30 ~ 70 の範囲である。

**【0035】**

つぎに、本発明に係る光駆動型燃料電池の各構成部材について説明する。

**【0036】****<カソード>**

本発明の光駆動型燃料電池のカソードにおいて、光照射依存的に好氣的メタン酸化反応が起こる。「好氣的メタン酸化反応」とは、酸素の存在下におけるメタンの好氣的酸化反応を意味する。

10

**【0037】**

カソードに供給されるメタン及び酸素は、それぞれ、アルゴンガス等によって希釈された混合ガスの形態で供給されてよく、混合ガス中のメタン濃度及び酸素濃度は、それぞれ、1体積% ~ 10体積%であってよく、好ましくは2体積% ~ 8体積%であってよい。混合ガスの供給流量は、例えば、10 mL/min ~ 500 mL/min、又は50 mL/min ~ 200 mL/minであってよい。混合ガス及びアルゴンガスは、加湿されていることが好ましく、例えば、室温下でイオン交換水にバブリングさせることによって加湿したものであることが好ましい。

**【0038】**

本発明の光駆動型燃料電池において、好氣的メタン酸化反応の条件は、0.1気圧 ~ 50気圧の範囲、酸素濃度が20% ~ 100%の範囲であることが好ましい。前記反応の温度は、5 ~ 95 の範囲、好ましくは10 ~ 90 の範囲、より好ましくは20 ~ 80 の範囲、特に好ましくは30 ~ 70 の範囲である。

20

**【0039】**

本発明の光駆動型燃料電池において、カソードに照射される光の波長は、500 nm以下の範囲であることが好ましい。より好ましくは、300 nm以下の範囲である。カソードに照射される光の強度は、1 mW/cm<sup>2</sup> ~ 500 mW/cm<sup>2</sup>の範囲であることが好ましく、1 mW/cm<sup>2</sup> ~ 200 mW/cm<sup>2</sup>の範囲であることがより好ましく、5 mW/cm<sup>2</sup> ~ 100 mW/cm<sup>2</sup>の範囲であることがさらに好ましい。

30

**【0040】**

本発明の光駆動型燃料電池において、カソードが、テフロン（登録商標）ディスパージョンを含むことが好ましい。カソードにテフロン（登録商標）ディスパージョンを含ませることで、カソードの撥水性を向上でき、カソードで発生する水により、触媒反応が阻害されることを防ぐことができ、そのため、触媒量を減少させることができ、結果としてコストを抑えることができる。

**【0041】**

（好氣的メタン酸化反应用光触媒）

本発明の光駆動型燃料電池のカソードは、好氣的メタン酸化反应用光触媒を含む。

**【0042】**

「好氣的メタン酸化反应用光触媒」とは、紫外光又は可視光により励起されて、酸素の存在下においてメタンを光依存的にかつ好氣的に酸化することができる光触媒を意味する。好氣的メタン酸化反应用光触媒は、光触媒のバンドギャップ以上のエネルギーを有する光が照射されることにより、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、かつ酸素の存在下においてメタンを酸化することができる。なお、本発明において、「紫外光」とは、例えば、400 nm以下の範囲の波長を有する光を意味する。また「可視光」とは、例えば、400 nm ~ 800 nmの範囲の波長を有する光を意味する。

40

**【0043】**

好氣的メタン酸化反应用光触媒は、有機金属錯体を含むことができる。好氣的メタン酸化反应用触媒に含有される有機金属錯体としては、例えば、有機金属錯体を構成する配位

50

子がペンタメチルシクロペンタジエンを含み、かつ有機金属錯体における金属中心となる遷移金属が四価のルテニウムであるものが挙げられる。光触媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

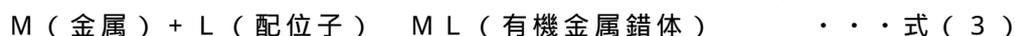
#### 【0044】

好氣的メタン酸化反応用光触媒は、例えば、基材に有機金属錯体を蒸着させて製造される有機金属錯体薄膜であってもよい。有機金属錯体薄膜は、特に好ましくは、窒素含有不活性ガス雰囲気下で、基材温度400以上の高温条件で、スパッタ法により製造される（窒素置換型）。窒素含有不活性ガスは、窒素ガスとアルゴンガスとの混合ガスであることが好ましい。混合ガスの混合比は、特に制限されない。混合ガスの混合比（体積比：窒素ガス/アルゴンガス）としては、例えば、0.02～0.7の範囲であり、好ましくは0.03～0.6の範囲であり、より好ましくは0.05～0.3の範囲である。上記の製造方法において、（窒素置換型）有機金属錯体薄膜を、更に焼成することが好ましい。焼成温度は、例えば、200以上であり、好ましくは200～500の範囲であり、より好ましくは200～400の範囲である。

10

#### 【0045】

好氣的メタン酸化反応用光触媒に含まれる有機金属錯体MLは、通常、以下の式(3)で示される化学反応式に従って、M（金属）（具体的には、金属塩）と、L（配位子）とを溶媒中で反応させることによって製造することができる。



#### 【0046】

金属塩としては、塩化物が好ましいが、塩化物に限定されず、酢酸塩、硫酸塩等でもよい。溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1～12の低級アルコール等を好ましく挙げるができる。

20

#### 【0047】

また、配位子となる有機化合物から水素原子を引き抜くために、溶媒としての低級アルコール中にアルカリを添加して反応を行うことが望ましい。アルカリとしては、例えば、アンモニア水、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を適宜使用することができる。

#### 【0048】

溶媒は、例えば、反応物質に対して、重量比で1～1000倍での使用量で使用することが好ましい。また、反応温度は、例えば、使用する反応溶媒の沸点程度であることが好ましい。

30

#### 【0049】

配位子としてのペンタメチルシクロペンタジエンは、例えば、Be, Mg, Sr, Mn, Zn, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Eu等と錯体を形成することができる。

#### 【0050】

ペンタメチルシクロペンタジエンの合成方法として、例えば、チグリンアルデヒド（trans-2-メチル-2-ブテナール）から出発し、2,3,4,5-テトラメチル-2-シクロペンテノンを経由してペンタメチルシクロペンタジエンを得る方法を挙げることができる。その他の方法として、例えば、2分子の2-ブテニルリチウムを酢酸エチルに加えて得たアルコールから、酸触媒により脱水環化させる方法も挙げられる。

40

#### 【0051】

なお、ペンタメチルシクロペンタジエニルには、配位子としていくつかの利点がある。すなわち、ペンタメチルシクロペンタジエニルは、電子豊富であるため、電子供与性が高く、金属から離れにくい。また、メチル基の立体障害に起因して錯体に速度論的な安定性をもたらされており、その結果として、望まない重合や望まない化学種の攻撃を防ぐことができ、さらに溶解性を高めることができる。

#### 【0052】

特に、配位子としてのペンタメチルシクロペンタジエンを有し、かつ、金属中心となる

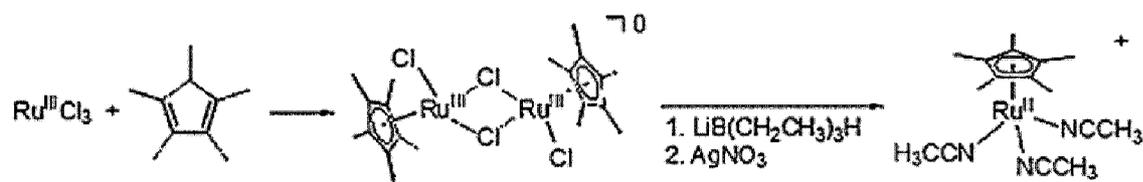
50

遷移金属がルテニウムである有機金属錯体は、例えば、P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1698等に記載された公知の合成方法に基づいて合成することができる。具体的には、例えば、以下の式(4)で示される化学反応式に従って製造することができる。

【0053】

【化3】

<式(4)>



【0054】

無論、「好氣的メタン酸化反应用光触媒」として機能可能な範囲において、上記の具体的な化合物における置換基や配位子を、通常の公知の合成方法に基づき、他の置換基や配位子に代えることによって上記の具体的な化合物を改良することもできる。

【0055】

(カソード光電極)

本発明に係る光駆動型燃料電池のカソードは、好氣的メタン酸化反应用光触媒を含むカソード光電極を有することができる。カソード光電極は、電極材料 - 有機金属錯体複合体であってよい。

【0056】

電極材料 - 有機金属錯体複合体を構成する電極材料は、カソード電極に用いられる公知の材料であってよく、例えば、カーボンであってよい。電極材料の形状は、特に限定されないが、例えば、膜状、シート状であってよく、かつ、メッシュ状、ペーパー状であってよい。

【0057】

電極材料 - 有機金属錯体複合体を構成する有機金属錯体としては、好氣的メタン酸化反应用光触媒に含有される上述の有機金属錯体が挙げられる。

【0058】

電極材料 - 有機金属錯体複合体を作製する方法は、特に限定されない。例えば、有機溶媒に溶解させた有機金属錯体溶液に電極材料を浸漬し、乾燥することによって、電極材料表面に有機金属錯体が付着した電極材料 - 有機金属錯体複合体を作製することができる。

【0059】

好ましくは、電極材料 - 有機金属錯体複合体において、有機金属錯体を構成する配位子が、電極材料に結合している。

【0060】

電極材料と配位子との結合の態様は、特に制限されず、例えば、電極材料と配位子とが共有結合により結合している態様、電極材料に配位子が単に吸着している態様等を例示することができる。

【0061】

電極材料への配位子の導入量は、特に制限されないが、電極材料表面のOH基1mol当たり、通常0.01mol%~100mol%、好ましくは0.1mol%~10mol%、より好ましくは3mol%~10mol%である。あるいは、電極材料への配位子の導入量は、電極材料の単位表面積(m<sup>2</sup>)あたり、通常1×10<sup>-4</sup>mol~1×10<sup>-6</sup>mol、好ましくは1×10<sup>-4</sup>mol~1×10<sup>-5</sup>mol、より好ましくは5×10<sup>-5</sup>mol~9×10<sup>-5</sup>molである。

【0062】

20

30

40

50

電極材料は、疎水性、親水性のいずれでもよい。電極材料が疎水性の場合には、電極材料自身が錯体周辺の疎水場を形成することができる。一方、電極材料が親水性の場合には、電極材料又は配位子に疎水基を結合させることによって、錯体周辺に疎水場を形成することができる。

【0063】

親水性の電極材料に疎水基を導入する工程は、どの段階で行ってもよい。例えば、複合体の製造途中又は製造後に疎水基を導入してもよく、予め疎水基を導入した電極材料を用いて複合体を製造してもよい。複合体の製造途中に疎水基を導入する場合には、例えば、電極材料に配位子を導入した後であって金属中心を導入する前に、疎水基を導入することができる。

【0064】

親水性の電極材料に疎水基を導入する方法として、例えば、水酸基を有する電極材料とアルコキシシラン、ハロゲン化シラン等のシラン化合物、酸ハロゲン化物、フェノール、エステル、アルコール等とを反応させる方法を例示できる。

【0065】

電極材料表面上の水酸基とシラン化合物、酸ハロゲン化物、フェノール、エステル、アルコール等とを反応させるには、トルエン、ベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム等の溶媒中において、これらを放置すればよい。また、必要に応じて、攪拌してもよい。反応温度は、特に制限されず、通常50 ~ 300、好ましくは100 ~ 250を挙げることができる。反応時間は、特に制限されないが、通常1時間 ~ 100時間、好ましくは10時間 ~ 50時間が挙げられる。反応圧力は、特に制限されないが、通常0.1 MPa ~ 10 MPa、好ましくは1 MPa ~ 3 MPaを挙げることができる。

【0066】

電極材料と有機金属錯体とが形成する複合体は、例えば、電極材料、配位子及び金属源を一度に混合する方法、これらの各成分を任意の順序で混合する方法等により製造することができる。各成分を混合する順序としては、例えば、(1)配位子と電極材料とをまず混合し、その後、金属中心を導入する方法、(2)先ず、配位子と金属源とを用いて錯体を生成し、得られた錯体と電極材料とを混合する方法等を例示できる。

【0067】

電極材料と配位子とを結合させる方法は、用いる電極材料の種類等に応じて適宜選択することができる。例えば、活性炭等の吸着性を有する電極材料と配位子とを混合して、電極材料に配位子を吸着させる方法を例示することができる。あるいは、電極材料と配位子とを共有結合させる方法として、水酸基を有する電極材料とアルコキシシラン部位を有する配位子前駆体を用いて、水酸基とアルコキシシラン部位とを反応させる方法を例示することができる。

【0068】

電極材料表面上の水酸基と配位子前駆体とを反応させるためには、溶媒中などにこれらを放置すればよい。また、必要に応じて、攪拌してもよい。反応温度は、特に制限されず、通常50 ~ 200、好ましくは100 ~ 150を挙げることができる。反応時間は、特に制限されないが、通常1時間 ~ 50時間、好ましくは10時間 ~ 30時間が挙げられる。溶媒としては、特に制限されず、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；メタン、エタノール等の低級アルコール等を例示することができる。

【0069】

金属中心の導入は、配位子又は電極材料と結合した配位子と金属源とを反応させる方法等により行うことができる。

【0070】

金属中心を導入するためには、配位子又は電極材料に結合した配位子と金属源とを放置すればよい。必要に応じて、溶媒を加えてもよく、攪拌してもよい。反応温度は、特に制限されず、通常0 ~ 100、好ましくは10 ~ 50を挙げることができる。反応時間は、特に制限されないが、通常1時間 ~ 50時間、好ましくは10時間 ~ 30時間が

10

20

30

40

50

挙げられる。溶媒としては、特に制限されず、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；メタン、エタノール等の低級アルコール等を例示することができる。

【0071】

カソード光電極の形状は、特に制限されない。カソード光電極の形状は、例えば、パイプ状であってもよいし、平板状であってもよいし、線状であってもよいし、棒状であってもよい。前記カソード光電極は、多孔質であることが好ましい。カソード光電極が多孔質であれば、例えば、メタンと酸素との接触面積を増やすことができ、カソードにおける好氣的酸化反応を促進することができる。多孔質のカソード光電極を形成する方法としては、例えば、予め揮発性物質を混合した状態でカソード光電極を形成した後に、加熱によって前記揮発性物質を気化させて形成する方法、多孔状の型を用いて形成する方法、カソード光電極を形成した後に針等でピンホールを形成することにより形成する方法、凹凸状の基板上に蒸着等によって、カソード光電極を形成することで形成する方法、蒸着によってカソード光電極を形成する際に、ガスを混合させることで形成する方法等が挙げられる。

10

【0072】

カソード光電極は、光触媒が機能するために必要となる光の照射を妨げない限り、好氣的メタン酸化反应用光触媒以外に他の材料を含んでいてもよい。

【0073】

<アノード>

本発明の光駆動型燃料電池のアノードにおいて、光照射依存的な嫌氣的メタン酸化反応が起こる。本発明において、「嫌氣的メタン酸化反応」とは、水の存在下におけるメタンの嫌氣的酸化反応を意味する。

20

【0074】

アノードに供給されるメタンは、アルゴンガス等によって希釈された混合ガスの形態で供給されてよく、混合ガス中のメタン濃度は、1体積%～10体積%であってよく、好ましくは2体積%～8体積%である。混合ガスの供給流量は、例えば、1mL/min～500mL/min、又は10mL/min～100mL/minであってよい。

【0075】

水は、例えば、混合ガス及びアルゴンガスを加湿することによって、アノードに供給することができる。加湿は、例えば、室温下で混合ガスをイオン交換水中においてバブリングさせることによって行うことができる。

30

【0076】

本発明の光駆動型燃料電池において、嫌氣的メタン酸化反応の条件は、例えば、0.01気圧以下の範囲、かつ/又は酸素濃度が10%以下の範囲であることが好ましい。酸素濃度は、より好ましくは5%以下の範囲であり、特に好ましくは1%以下、又は0.1%以下である。反応の温度は、5～95の範囲、好ましくは10～90の範囲、より好ましくは20～80の範囲、特に好ましくは30～70の範囲である。

【0077】

本発明の光駆動型燃料電池において、アノードに照射される光の波長は、例えば、500nm以下の範囲であることが好ましく、300nm以下の範囲であることがより好ましい。アノードに照射される光の強度は、1mW/cm<sup>2</sup>～500mW/cm<sup>2</sup>の範囲であることが好ましく、1mW/cm<sup>2</sup>～200mW/cm<sup>2</sup>の範囲であることがより好ましく、5mW/cm<sup>2</sup>～100mW/cm<sup>2</sup>の範囲であることがさらに好ましい。

40

【0078】

本発明の光駆動型燃料電池において、アノードが、テフロン（登録商標）ディスパージョンを含むことが好ましい。アノードにテフロン（登録商標）ディスパージョンを含ませることで、触媒量を減少させることができるため、コストを抑えることができる。

【0079】

アノードに供給されるメタンの溶存酸素は、除去されていること、又は実質的に除去されていることが好ましい。

【0080】

50

(嫌氣的メタン酸化反応用光触媒)

本発明の光駆動型燃料電池のアノードは、嫌氣的メタン酸化反応用光触媒を含む。本発明において、「嫌氣的メタン酸化反応用光触媒」とは、紫外光又は可視光により励起されて、水の存在下においてメタンを光触媒的に嫌氣的酸化することができる光触媒を意味する。

【0081】

嫌氣的メタン酸化反応用光触媒は、有機金属錯体を含有することができる。当該有機金属錯体としては、有機金属錯体を構成する配位子がペンタメチルシクロペンタジエンを含み、かつ、当該有機金属錯体における金属中心がイリジウムであるもの、及び、有機金属錯体を構成する配位子がシクロペンタジエンを含み、かつ、当該有機金属錯体における金属中心となる遷移金属が一価の鉄又は一価のマンガンであるものが挙げられる。光触媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

10

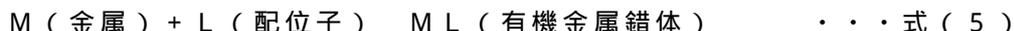
【0082】

嫌氣的メタン酸化反応用光触媒は、例えば、基板に有機金属錯体を蒸着させて製造される有機金属錯体薄膜であってもよい。前記有機金属錯体薄膜は、窒素含有不活性ガス雰囲気下で、かつ基板の温度が、400以上の高温条件のスパッタ法により製造される(窒素置換型)有機金属錯体薄膜であることが、特に好ましい。窒素含有不活性ガスは、窒素ガスとアルゴンガスとの混合ガスであることが好ましい。混合ガスの混合比は、特に制限されない。混合ガスの混合比(体積比:窒素ガス/アルゴンガス)としては、例えば、0.02~0.7の範囲であり、好ましくは、0.03~0.6の範囲であり、より好ましくは、0.05~0.3の範囲である。この製造方法において、前記(窒素置換型)有機金属錯体薄膜を、更に焼成することが好ましい。焼成温度は、例えば、200以上であり、好ましくは、200~500の範囲であり、より好ましくは、200~400の範囲である。

20

【0083】

嫌氣的メタン酸化反応用光触媒としての有機金属錯体MLは、通常、以下の式(5)で示される化学反応式に従って、M(金属)(具体的には、金属塩)と、L(配位子)とを溶媒中で反応させることにより製造できる。



【0084】

金属塩としては、塩化物が好ましいが、塩化物に限定されず、酢酸塩、硫酸塩等でもよい。溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1~12の低級アルコール等を好ましく挙げるができる。

30

【0085】

また、配位子となる有機化合物から水素原子を引き抜くために、溶媒としての低級アルコール中にアルカリを添加して反応を行うことが望ましい。アルカリとしては、例えば、アンモニア水、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を適宜使用できる。

【0086】

溶媒の使用量は、好ましくは、反応物質に対して、重量比で1倍~1000倍である。また、反応温度は、好ましくは、使用する溶媒の沸点程度である。

40

【0087】

配位子としてのペンタメチルシクロペンタジエンは、例えば、Be, Mg, Sr, Mn, Zn, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Eu等と錯体を形成することができる。

【0088】

ペンタメチルシクロペンタジエンの合成方法として、例えば、チグリンアルデヒド(trans-2-メチル-2-ブテナール)から出発し、2,3,4,5-テトラメチル-2-シクロペンテノンを経由してペンタメチルシクロペンタジエンを得る方法を挙げることができる。その他の方法として、例えば、2分子の2-ブテニルリチウムを酢酸エチル

50

に加えて得たアルコールから、酸触媒により脱水環化させる方法も挙げられる。

【0089】

ペンタメチルシクロペンタジエニルには、配位子としていくつかの利点がある。すなわち、ペンタメチルシクロペンタジエニルは電子豊富であるため、電子供与性が高く金属から離れにくい。また、メチル基の立体障害のため錯体に速度論的な安定性をもたらすため、望まない重合や望まない化学種の攻撃を防ぐことができ、さらに溶解性を高められる。

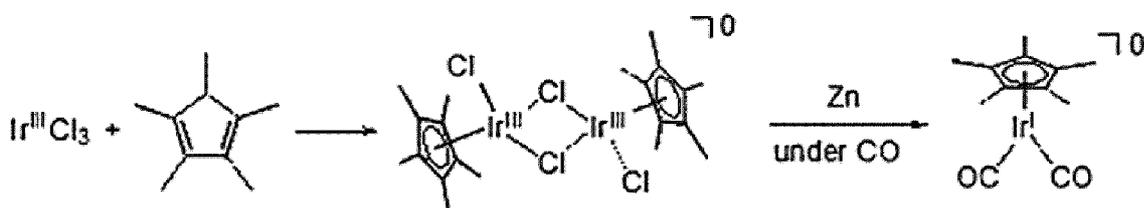
【0090】

例えば、配位子としてのペンタメチルシクロペンタジエンを有し、かつ、金属中心となる遷移金属がイリジウムである有機金属錯体は、以下の化学式(6)で示される化学反応式に従って製造できる。

【0091】

【化4】

<式(6)>



【0092】

また配位子としてシクロペンタジエンを有し、かつ、金属中心となる遷移金属が一価の鉄又は一価のマンガンである有機金属錯体は、例えば、Kang, J. W.; Moseley, K.; Maitlis, P. M. J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 5970等に記載された公知の方法に基づいて合成することができる。

【0093】

無論、「嫌氣的メタン酸化反応用光触媒」として機能可能な範囲において、上記の具体的な化合物における置換基や配位子を、通常の公知の合成方法に基づき、他の置換基や配位子に代えることにより、上記の具体的な化合物を改良することもできる。

【0094】

(アノード光電極)

本発明に係る光駆動型燃料電池のアノードは、嫌氣的メタン酸化反応用光触媒を含むアノード光電極を有することができる。アノード光電極は、電極材料 - 有機金属錯体複合体であってよい。

【0095】

電極材料 - 有機金属錯体複合体を構成する電極材料は、アノード電極に用いられる公知の材料であってよい。電極材料は、酸化チタンであってよい。電極材料の形状は、特に限定されないが、例えば、膜状、シート状であってよく、かつ、メッシュ状、ペーパー状であってよい。

【0096】

電極材料 - 有機金属錯体複合体を構成する有機金属錯体としては、嫌氣的メタン酸化反応用光触媒に含有される上述の有機金属錯体が挙げられる。

【0097】

電極材料 - 有機金属錯体複合体を作製する方法は、特に限定されない。例えば、有機溶媒に溶解させた有機金属錯体溶液に電極材料を浸漬し、乾燥することによって、電極材料表面に有機金属錯体が付着した電極材料 - 有機金属錯体複合体を作製することができる。

【0098】

電極材料 - 有機金属錯体複合体における、電極材料と有機金属錯体複合体の配位子との結合の態様は、特に制限されず、例えば、電極材料と配位子とが共有結合により結合して

いる態様、電極材料に配位子が単に吸着している態様等を例示することができる。

【0099】

電極材料への配位子の導入量は、特に制限されないが、電極材料表面のOH基1mol当たり、通常0.01mol%~100mol%、好ましくは0.1mol%~10mol%、より好ましくは3mol%~10mol%を挙げることができる。又は、電極材料の単位表面積(m<sup>2</sup>)当たり、通常 $1 \times 10^{-4}$ mol~ $1 \times 10^{-6}$ mol、好ましくは $1 \times 10^{-4}$ mol~ $1 \times 10^{-5}$ mol、より好ましくは $5 \times 10^{-5}$ mol~ $9 \times 10^{-5}$ molが挙げられる。

【0100】

電極材料は、疎水性、親水性のいずれでもよい。電極材料が疎水性の場合には、電極材料自身が錯体周辺の疎水場を形成することができる。一方、電極材料が親水性の場合には、電極材料又は配位子に疎水基を結合させることによって、錯体周辺に疎水場を形成することができる。

10

【0101】

親水性の電極材料に疎水基を導入する工程は、どの段階で行ってもよい。例えば、複合体の製造途中又は製造後に疎水基を導入してもよく、予め疎水基を導入した電極材料を用いて複合体を製造してもよい。複合体の製造途中に疎水基を導入する場合には、例えば、電極材料に配位子を導入後、金属中心を導入する前等に疎水基を導入することができる。

【0102】

親水性の電極材料に疎水基を導入する方法として、例えば、水酸基を有する電極材料とアルコキシシラン、ハロゲン化シラン等のシラン化合物、酸ハロゲン化物、フェノール、エステル、アルコール等とを反応させる方法等を例示できる。

20

【0103】

電極材料表面上の水酸基とシラン化合物、酸ハロゲン化物、フェノール、エステル、アルコール等とを反応させるには、トルエン、ベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム等の溶媒中において、これらを放置すればよい。また、必要に応じて、攪拌してもよい。反応温度は、特に制限されず、通常50~300、好ましくは100~250を挙げることができる。反応時間は、特に制限されないが、通常1時間~100時間、好ましくは10時間~50時間が挙げられる。反応圧力は、特に制限されないが、通常0.1MPa~10MPa、好ましくは1MPa~3MPaを挙げることができる。

30

【0104】

電極材料と有機金属錯体とが形成する複合体は、例えば、電極材料、配位子及び金属源を一度に混合する方法、これらの各成分を任意の順序で混合する方法等によって製造することができる。各成分を混合する順序としては、例えば、(1)配位子と電極材料とをまず混合し、その後、金属中心を導入する方法、(2)先ず、配位子と金属源とを用いて錯体を生成し、得られた錯体と電極材料とを混合する方法等を例示できる。

【0105】

電極材料と配位子とを結合させる方法は、用いる電極材料の種類等に応じて適宜選択することができる。例えば、活性炭等の吸着性を有する電極材料と配位子とを混合して、電極材料に配位子を吸着させる方法を例示することができる。あるいは、電極材料と配位子とを共有結合させる方法として、水酸基を有する電極材料とアルコキシシラン部位を有する配位子前駆体を用いて、水酸基とアルコキシシラン部位とを反応させる方法等を例示することができる。

40

【0106】

電極材料表面上の水酸基と配位子前駆体とを反応させるには、溶媒中等において、これらを放置すればよい。また、必要に応じて、攪拌してもよい。反応温度は、特に制限されず、通常50~200、好ましくは100~150を挙げることができる。反応時間は、特に制限されないが、通常1時間~50時間、好ましくは10時間~30時間が挙げられる。溶媒は、特に制限されず、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；メタン、エタノール等の低級アルコール等を例示することができる。

50

## 【0107】

金属中心の導入は、配位子又は電極材料と結合した配位子と金属源とを反応させる方法等により行うことができる。

## 【0108】

金属中心を導入するには、配位子又は電極材料と結合した配位子と金属源とを放置すればよい。必要に応じて、溶媒を加えてもよく、攪拌してもよい。反応温度は、特に制限されず、通常0～100、好ましくは10～50を挙げることができる。反応時間は、特に制限されないが、通常1時間～50時間、好ましくは10時間～30時間が挙げられる。溶媒は、特に制限されず、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；メタン、エタノール等の低級アルコール等を例示することができる。

10

## 【0109】

アノード光電極の形状は、特に制限されない。アノード光電極の形状は、例えば、パイプ状であってもよいし、平板状であってもよいし、線状であってもよいし、棒状であってもよい。アノード光電極は、多孔質であることが好ましい。アノード光電極が多孔質であれば、例えば、メタンと水との接触面積を増やすことができ、アノードにおける嫌氣的酸化反応を促進することができる。多孔質のアノード光電極を形成する方法としては、例えば、予め揮発性物質を混合した状態でアノード光電極を形成した後に、加熱によって揮発性物質を気化させて形成する方法、多孔状の型を用いて形成する方法、アノード光電極を形成した後に針等でピンホールを形成することにより形成する方法、凹凸状の基板の上に蒸着等によって、アノード光電極を形成することで形成する方法、蒸着によってアノード光電極を形成する際に、ガスを混合させることで形成する方法等が挙げられる。

20

## 【0110】

アノード光電極は、光触媒が機能するために必要となる光の照射を妨げない限り、嫌氣的メタン酸化反应用光触媒以外に他の材料を含んでいてもよい。

## 【0111】

<光透過性基材>

本発明の1つの好ましい実施態様では、光駆動型燃料電池が、アノード側光透過性基材及びカソード側光透過性基材を有しており、これらの基材は、少なくとも部分的に光透過性である。アノードが、アノード側光透過性基材とプロトン透過膜との間に位置しており、かつ/又は、カソードが、カソード側光透過性基材とプロトン透過膜との間に位置している。

30

## 【0112】

光透過性基材の材料としては、例えば、ガラス、透明プラスチック等が挙げられる。ガラスとしては、例えば、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダライムガラス等が挙げられる。透明プラスチックとしては、例えば、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、硬質ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンオキサイド等が挙げられる。

## 【0113】

本開示に係る好ましい実施態様では、

(1) カソードが、好氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層とカソード側ガス拡散層とを含み、

40

(2) アノードが、嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層とアノード側ガス拡散層とを含み、

(3) カソード側ガス拡散層が、カソード側光透過性基材に面して配置されており、アノード側ガス拡散層が、アノード側光透過性基材に面して配置されており、好氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層が、プロトン透過膜のカソード側の膜面に面して配置されており、かつ、嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層が、プロトン透過膜のアノード側の膜面に面して配置されている。

## 【0114】

(ガス供給口・生成物導出口)

本開示に係る光駆動型燃料電池は、カソードにメタンと酸素とを供給する供給口及び供

50

給手段を備えていてよい。これにより、カソードにおいて、メタンと酸素が、アノードから移動してきたプロトン及び電子と反応する酸化還元反応を促進することができる。メタン・酸素供給手段は、公知の手段を用いることができる。例えば、メタンを収容しているガスタンク及び酸素を収容しているガスタンクを、連結管を介してガス供給口に接続することができ、かつ、マスフローコントローラ（MFC）などによって燃料の供給量を調節することができる。

#### 【0115】

本開示に係る光駆動型燃料電池は、アノードにメタンと水とを供給する供給口及び供給手段を備えていてよい。メタン・水供給手段としては、公知の手段を用いることができる。例えば、メタンを含むガスタンクを、加湿器を有する連結管を介してメタンの供給口に接続することができ、かつ、マスフローコントローラ（MFC）などによって燃料の供給量を調節することができる。

10

#### 【0116】

（不活性ガス導入手段）

本開示に係る光駆動型燃料電池は、アノードへの不活性ガス導入手段を備えていることが好ましく、これによって、メタンの溶存酸素をさらに良好に除去することができる。

#### 【0117】

不活性ガスとしては、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、メタン、エタン等があげられる。前記不活性ガスは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。不活性ガス導入手段としては、例えば、気泡発生装置、気泡噴射ノズル、発泡板等が挙げられる。

20

#### 【0118】

（その他の部材）

本開示に係る光駆動型燃料電池は、その他の部材を有することができ、例えば、アノード及びカソードを気密的に密封するための封止用部材、ガス供給口及び反応生成物導出口を有する部材などを有することができる。このような部材を構成する材料は、特に限定されず、所望の形状を形成できる材料であればよい。メタン等の燃料の減少を防止する観点から、本開示に係る光駆動型燃料電池を構成する部材の材料としては、例えば、透湿性が低いアルミニウム等の金属層を絶縁性の高分子で被覆したラミネート材、ポリ塩化ビニリデン樹脂、フッ素系樹脂、ガラス繊維強化プラスチック材料等が挙げられる。

30

#### 【0119】

<プロトン透過膜>

プロトン透過膜は、プロトンを透過するものであればよい。プロトン透過膜を形成する材料としては、例えば、高分子酸、アルミナ水和物、固体電解質等が挙げられる。これらの中でも、高分子酸が特に好ましい。高分子酸としては、例えば、フェノールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合体、スルホン化ポリスチレン、トリフルオロスチレンスルホン酸、フルオロカーボンスルホン酸とポリビニリデンフルオライドとの混合物、フルオロカーボンスルホン酸等が挙げられる。

#### 【0120】

プロトン透過膜は、例えば、市販品をそのまま用いることもできる。プロトン透過膜の市販品としては、例えば、デュポン社製の商品名「ナフィオン（Nafion）（登録商標）」、旭硝子（株）製の商品名「フレミオン（登録商標）」、旭化成（株）製の商品名「アシプレックス」等が挙げられる。

40

#### 【0121】

プロトン透過膜の厚みは、特に制限されない。プロトン透過膜の厚みは、例えば、20  $\mu\text{m}$  ~ 300  $\mu\text{m}$  の範囲であり、好ましくは、30  $\mu\text{m}$  ~ 250  $\mu\text{m}$  の範囲であり、より好ましくは、50  $\mu\text{m}$  ~ 200  $\mu\text{m}$  の範囲である。

#### 【0122】

<燃料>

前述のとおり、アノードに供給される燃料は、メタン及び水を含む。また前述のとおり

50

、カソードに供給される燃料は、メタン及び酸素を含む。本発明において、「メタン」は、燃料となる有機化合物である。

【0123】

前述のとおり、アノードに供給されるメタンの溶存酸素は、除去されていることが好ましい。メタン中に酸素(O<sub>2</sub>)が存在すると、例えば、光触媒が、酸素(O<sub>2</sub>)の酸化に用いられてしまい、メタンが光触媒により酸化されるのを妨害してしまうおそれがあるためである。なお、溶存酸素が除去されているとは、メタン中の酸素(O<sub>2</sub>)が完全に除去されている状態だけでなく、実質的に除去されている状態をも含む。

【0124】

< 溶媒 >

カソード及びアノード、特にカソード光電極及びアノード光電極は、少なくとも部分的に、メタンガスに直接に接触することができ、かつ/又は、少なくとも部分的に、メタンが溶存している溶媒に接触することができる。

【0125】

カソード及びアノード、特にカソード光電極及びアノード光電極がメタン溶存溶媒に接触する場合には、溶媒に溶存したメタンが、カソード及びアノードにおいて、メタノールへと酸化される。電極の乾燥を防ぐために、溶媒をメタンガスと共にカソード及び/又はアノードに導入することができる。より具体的には、ミスト状にした溶媒をメタンガスと共にカソード及び/又はアノード導入することができる。

【0126】

溶媒は、特に制限されないが、水、液体アンモニア、過酸化水素、フッ化水素、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン等を例示できる。

【0127】

溶媒には、電解質を溶解させてもよい。電解質は、特に制限されず、酸性又は塩基性のいずれでもよい。例えば、アルカリ金属(ナトリウム、カリウム等等)のハロゲン化物; アルカリ土類金属(マグネシウム、カルシウム等等)のハロゲン化物; 硫酸、硝酸、炭酸等の酸及びその塩(アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等等); テトラフルオロホウ酸-n-ブチルアンモニウム等を、電解質として使用することができる。電解質の濃度は、特に制限されないが、通常0.01M~0.3M、好ましくは0.05M~0.2Mである。電解質としてアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物を用いる場合には、発生する塩素ガスを回収し、再利用する機構を本発明の光駆動型燃料電池に設置してもよい。ミスト状にした溶媒をメタンガスと共に導入する場合には、電解質を溶解した溶媒をミスト状にして導入してもよい。また、電解質膜は、酸性又は塩基性のいずれでもよい。

【0128】

< 光源 >

本開示に係る光駆動型燃料電池は、アノード及び/又はカソードに光を照射するための光源を有することができる。光源は、特に限定されないが、500nm以下、好ましくは300nmの波長範囲の光を生成するものであることが好ましく、かつ/又は、アノード及び/又はカソードに対して、0.5mW/cm<sup>2</sup>~500mW/cm<sup>2</sup>、好ましくは1.0mW/cm<sup>2</sup>~200mW/cm<sup>2</sup>、特に好ましくは1.0mW/cm<sup>2</sup>~100mW/cm<sup>2</sup>の強さの光を照射しうるものであることが好ましい。

【0129】

光源は、自然エネルギーを有効利用する観点から、太陽光であることが好ましい。光源は、例えば、光触媒のバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射し得る人工光源であってもよい。人工光源としては、例えば、キセノンランプ、紫外光ランプ、水銀ランプ(高圧、超高圧)、白熱灯、蛍光灯等が挙げられる。

【0130】

< 外部回路 >

10

20

30

40

50

外部回路は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。外部回路は、例えば導電線を介して、カソード及びアノードに接続される。

【0131】

<その他の構成部材>

本発明の光駆動型燃料電池は、前述の構成部材に加えて、その他の構成部材を備えていてもよい。

【0132】

光駆動型燃料電池の製造方法

本発明の光駆動型燃料電池は、例えば、前述の各構成部材と、必要に応じてその他の構成部材とを従来公知の方法で組み立てることにより製造することができる。

10

【0133】

本発明の光駆動型燃料電池は、下記の方法に従って、膜電極接合体を光駆動型燃料電池の反応装置本体に組み込むことによって製造することもできる。

【0134】

図5A及び図5Bは、本発明の光駆動型燃料電池の反応装置本体の1つの実施態様を示す断面の模式図である。図5Aで示される光駆動型燃料電池の反応装置本体500は、膜電極接合体508を備えている。膜電極接合体508は、プロトン透過膜としての固体電解質膜502と、固体電解質膜502上に設けられたアノード光電極504と、固体電解質膜502の、アノード光電極504とは反対側の面に設けられているカソード光電極506と、を有する。アノード光電極504とカソード光電極506とは、互いに電氣的に接続されている。

20

【0135】

アノード光電極504は、アノード側ガス拡散層としても機能する第一集電板（アノード側集電板）572の1つの面に隣接して配置されており、この第一集電板572を介して、外部回路525に接続している。第一集電板572の、アノード光電極504とは反対側の面に、アノード側光透過性基材としての石英ガラス板516が設けられている。

【0136】

カソード光電極506は、カソード側ガス拡散層としても機能する第二集電板（カソード側集電板）574の1つの面に隣接して配置されており、この第二集電板574を介して外部回路525に接続している。第二集電板574の、カソード光電極506とは反対側の面に、カソード側光透過性基材としての石英ガラス板518が設けられている。

30

【0137】

光駆動型燃料電池本体500は、さらに、原料ガス供給口を有する部材540a、550aと、生成した炭化水素を導出するための導出口を有する部材540b、550bとを備えている。

【0138】

第一集電板572及び/又は第二集電板574は、ガスをより均一に輸送するために、ガス流路を有してもよく、ガス流路は、例えば、蛇行状に形成された溝等であってよい。

【0139】

第一集電板572及び第二集電板574は、それぞれ、アノード光電極504及びカソード光電極506と、外部回路525とを、接続する。第一集電板572及び第二集電板574の厚みは、例えば、2mmであってよい。アノード光電極504とカソード光電極506とは、集電板を介して接続されることで、集電板を用いずに導線で直接接続する場合と比較して、さらに確実に電氣的に接続されうる。

40

【0140】

第一集電板572及び第二集電板574の材料は、特に制限されず、公知のものを用いることができるが、例えば、金メッキした銅を用いることができる。

【0141】

図5Aの集電板（第一集電板572、第二集電板574）には、光照射用の開口部が設けられている。図5Bは、集電板（第一集電板572、第二集電板574）の平面図を示

50

す。図5Bにおける視野の方向を、図5Aにおいて白抜き矢印で示している。図5Bで見られるように、第1集電板及び第2集電板は、それぞれ、1辺の長さが2cmの正方形の光照射用の開口部(572a、574a)を4つ有している。

【0142】

以上のとおり、開口部を有する第一集電板の一方の面を膜電極接合体のアノード側に接触させ、更に第一集電板の他の面を石英板ガラスで覆うように蓋をし、かつ、開口部を有する第二集電板の一方の面を膜電極接合体のカソード側に接触させ、更に第二集電板の他の面を石英板ガラスで覆うように蓋をすることによって、膜電極接合体を光駆動型燃料電池の反応装置本体に組み込むことができる。

【0143】

こうして作製された光駆動型燃料電池の反応装置本体は、例えば、下記の構造を有する：

(1) カソードが、好氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層とカソード側ガス拡散層とを含み、

(2) アノードが、嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層とアノード側ガス拡散層とを含み、

(3) カソード側ガス拡散層が、カソード側光透過性基材に面して配置されており、アノード側ガス拡散層が、アノード側光透過性基材に面して配置されており、好氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層が、プロトン透過膜のカソード側の膜面に面して配置されており、かつ、嫌氣的メタン酸化反应用光触媒を含む層が、プロトン透過膜のアノード側の膜面に面して配置されている、

【実施例】

【0144】

以下で、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は、下記の実施例及び比較例によってなんら限定されず、かつ制限されない。

【0145】

実施例

本発明に係る光駆動型燃料電池を下記のとおりにして製造し、発電特性及びメタン変換効率の評価を行った。各種特性及び物性の測定並びに数値の算出は、下記に示す方法によって実施した

【0146】

<嫌氣的メタン酸化反应用光触媒に含有される有機金属錯体の製造>

アノードで用いられる嫌氣的メタン酸化反应用光触媒である有機金属錯体(イリジウム錯体)は、文献(Ball, R. G.; Graham, W. A. G.; Heinekey, D. M.; Hoyano, J. K.; McMaster, A. D.; Mattson, B. M.; S. T. Michel. Inorg. Chem. 1990, 29, 2023)に基づいて、下記のとおりにして合成した。

【0147】

操作は、全て窒素雰囲気下で行った。市販(東京化成工業株式会社)の(ペンタメチルシクロペンタジエニル)イリジウム(III)ジクロリド(ダイマー)0.0800g(0.100mmol)をジクロロメタン4.0mLに溶解した。得られた溶液を一酸化炭素雰囲気下(0.3MPa)で2時間攪拌し、その後、亜鉛0.40g(6.12mmol)を加えた。

【0148】

次いで、得られた溶液を一酸化炭素雰囲気下(0.3MPa)で16時間攪拌した後、蒸留水3.0mLを添加した。その後、当該溶液を1時間攪拌した後、ろ過することにより、ろ液を回収した。

【0149】

回収されたる液から分離されたジクロロメタン層を、蒸留水1.0mLで3回洗浄した

10

20

30

40

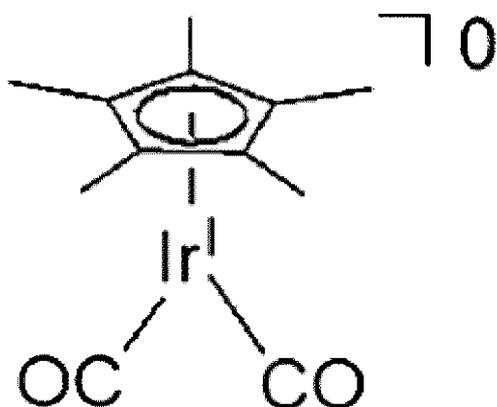
50

後、ジクロロメタンを減圧留去することにより、目的化合物である有機金属錯体（下記の式（7））を、黄色粉末として得た（収量：0.0310 g、0.0808 mmol、収率：81%）。

【0150】

【化5】

<式（7）>



【0151】

なお、得られた有機金属錯体を、 $^1\text{H NMR}$ 、 $\text{IR}$ 、 $\text{X}$ 線結晶構造解析等の通常の機器分析方法を用いて同定して、所望の目的物であることを確認した。

$^1\text{H NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.2 (s, 15H,  $\text{CH}_3$ )

$\text{IR}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2853 2915 (C-H)、2006 (C-O)、1922 (C-O)

$\text{X}$ 線構造解析：図6参照。

【0152】

<好氣的メタン酸化反应用光触媒に含有される有機金属錯体の製造>

カソード側で用いられる嫌氣的メタン酸化反应用光触媒である有機金属錯体（ルテニウム錯体）は、文献（P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1698）に基づいて、下記のようにして合成した。

【0153】

操作は、全て窒素雰囲気下で行った。市販（東京化成工業株式会社）のテトラクロロテトラキス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）テトラルテニウム 0.600 g (0.552 mmol) をアセトニトリル 10 mL に加え、90 で1時間加熱還流することにより、暗橙色溶液を得た。

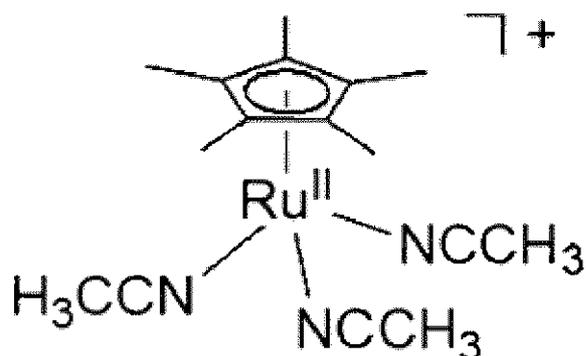
【0154】

得られた溶液を室温まで温度を下げ、硝酸銀 0.374 mg (2.20 mmol) を加えた後、得られた混合物を1時間攪拌することによって、白色沈殿（白色固体）を含む混合物を得た。得られた混合物から白色固体をろ過して取り除き、濾液を回収した。回収された濾液をゲルろ過カラムに通し、得られた溶液から減圧下で溶媒を除去することによって、目的化合物である有機金属錯体（下記の式（8））を、黄色粉末として得た（収量：0.765 g、1.82 mmol、収率：82%）。

【0155】

【化6】

&lt;式(8)&gt;



【0156】

得られた有機金属錯体を、 $^1\text{H NMR}$ 、 $\text{MS}$ 、 $\text{IR}$ 等の通常の機器分析方法を用いて同定して、所望の目的物であることを確認した。

$^1\text{H NMR}$  (ppm、 $\text{THF-d}_8$ ) : 1.60 (s, 15H,  $\text{CH}_3$ ), 2.37 (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )

$\text{IR}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2845 3066 (C-H)

$\text{ESI-MS}$  :  $m/z$  360。

20

【0157】

&lt;アノード光電極の作製&gt;

電極材料としてのチタンメッシュ、及び嫌氣的メタン酸化反応用光触媒を含む層からなる電極(「アノード光電極」)を、下記のようにして作製した。

【0158】

チタンメッシュ(5cm×5cm)は、線径 0.35mm、20メッシュの平織りタイプを用いた。当該メッシュを、有機溶媒を用いて洗浄した後、これを乾燥した。一方、上述のとおり得た嫌氣的メタン酸化反応用光触媒としてのイリジウム錯体5mgを、有機溶媒3mlに溶解することによって、嫌氣的メタン酸化反応用光触媒溶液を得た。

30

【0159】

次いで、上記の洗浄・乾燥後のメッシュを、常温下で、上記のアノード触媒溶液に浸漬した後、乾燥した。当該浸漬・乾燥工程を、3回繰り返して、アノード光電極を得た。

【0160】

&lt;カソード光電極の作製&gt;

電極材料としてのカーボンペーパー、及び好氣的メタン酸化反応用光触媒を含む層からなる電極(「カソード光電極」とも記載することがある。)を、下記のようにして作製した。

【0161】

カーボンペーパー(5cm×5cm)として、東レ社製TGP-H-030を用いた。一方、上述のとおりにして得た好氣的メタン酸化反応用光触媒としてのルテニウム錯体5mgを、有機溶媒3mlに溶解することによって、好氣的メタン酸化反応用光触媒溶液を得た。

40

【0162】

次いで、上述のカーボンペーパーを、常温下で、上述の好氣的メタン酸化反応用光触媒溶液に浸漬した後、乾燥した。当該浸漬・乾燥工程を、3回繰り返して、カソード光電極を得た。

【0163】

&lt;膜電極接合体の作製&gt;

50

上述のようにして得られた嫌氣的メタン酸化反应用光触媒付着チタンメッシュ、及び好氣的メタン酸化反应用光触媒付着カーボンペーパーに対して、それぞれ、スルホン酸修飾パーフルオロアイオノマー（ナフィオン溶液 10 wt %）をプロパノール 10 ml で希釈した溶液をスプレーによって数回塗布した後、乾燥した。

【0164】

そして、嫌氣的メタン酸化反应用光触媒付着チタンメッシュと、好氣的メタン酸化反应用光触媒付着カーボンペーパーとの間に、上述のスプレー面を向かい合わせの状態において、固体電解質膜であるナフィオン膜を挿入することによって、積層体を得た。

【0165】

次いで、得られた積層体をプレス機にセットした後、室温から 140 の温度領域でプレスすることによって、実施例に係る膜電極接合体を作製した。

【0166】

< 光駆動型燃料電池の製造 >

このようにして作製した膜電極接合体を用いて、図 5 A 及び図 5 B を参照して上述した方法に従って、実施例に係る光駆動型燃料電池の反応装置本体を製造した。

【0167】

具体的には、1 辺の長さが 2 cm の正方形の光照射用の開口部が 4 か所設けられた第一集電板を用意し、この第一集電板の一方の主面と、膜電極接合体のアノード側の主面とを接触させ、かつ第一集電板の他の主面に、石英ガラス板を覆うようにして配置した。また、1 辺の長さが 2 cm の正方形の光照射用の開口部が 4 か所設けられた第二集電板を用意し、この第二集電板の一方の主面と、膜電極接合体のカソード側の主面とを接触させ、かつ第二集電板の他の主面に、石英ガラス板を覆うようにして配置した。さらに、原料ガス供給口を有する部材及び反応生成物の導出口を有する部材を組み込んだ。

【0168】

第一集電板及び第二集電板として、金メッキした銅を用いた。第一集電板及び第二集電板の厚みは、それぞれ、2 mm であった。アノード光電極とカソード光電極とを、集電板を介して、電氣的に接続した。

【0169】

< 実験装置の構成 >

図 7 は、ガス供給手段及び測定手段を含むシステム全体の構成を示す模式図である。

【0170】

反応の状況を、DVM（デジタル電圧計）等で構成される電気化学測定システムによって観測した。また、アノード及びカソードそれぞれから排出されるガス成分については、ガスクロマトグラフ（GC）を用いて定量分析した。

【0171】

短絡電流密度（JSC）及び開放電圧（VOC）は、リニアスイープボルタンメトリ（LSV）測定を用いて求めた。LSV 測定は、光照射時に発生する光起電力値から 0 V にまで変化させたときの光電流値をプロットすることにより行った。この結果から、抵抗がゼロの状態で流れる光電流を短絡電流密度（JSC）とした。また、開回路状態（抵抗が無限大）において発生する光起電力を開放電圧（VOC）とした。

【0172】

光照射は、300 nm より短い波長の光を発するキセノンランプ（300 W、朝日分光（株）製の商品名「MAX-303」）を準備した。水フィルタを用いてキセノンランプを調整し、それにより、約 100 mW/cm<sup>2</sup> の光がアノード及びカソード（即ち、嫌氣的メタン酸化反应用光触媒及び好氣的メタン酸化反应用光触媒）に照射されるようにした。

【0173】

アノードに、混合ガス中のメタン濃度が 5 体積% となるようにアルゴンガスを用いて希釈した混合ガス（原料ガスに相当）を、流量 20 mL/min で供給した。供給された混合ガス及びアルゴンガスは、室温下でイオン交換水にバブリングさせることにより加湿し

10

20

30

40

50

たものを用いた。

【0174】

カソードに、混合ガス中のメタン濃度及び酸素濃度がそれぞれ5体積%となるようにアルゴンガスを用いて希釈した混合ガスを流量100 mL/minで供給した。供給された混合ガス及びアルゴンガスは、室温下でイオン交換水にバブリングさせることにより加湿したものをを用いた。

【0175】

光駆動型燃料電池が備えるアノード及びカソードに上記の混合ガスを供給しながら、300 nmより短い波長の光を発するキセノンランプによって、アノード及びカソードに、それぞれ、100 mW/cm<sup>2</sup>の強度で光を照射して、メタンを反応させた。

10

【0176】

測定の手順を以下に示す：

(0) 装置・環境の確認

- ・電気測定系、ガス分析測定系を準備する。
- ・バックグラウンド電圧を計る。

(1) 起電力測定

- 1-1. ガスを供給する。電圧を計る。(0 V)
- 1-2. ガスを供給したまま、光を照射し、起電力を計測する。(～0.2 V)
- 1-3. 起電力の安定性を評価する。
- 1-4. 光を照射しながら、ガスの供給を止める。起電力を計測する。(～0 V)
- 1-5. 光を照射しながら、ガスを供給する。起電力を計測する。

20

(2) 出力パワー測定

- ・電圧、電流曲線を計測する。出力電気エネルギー量を算出する。(0.061 mW)

(3) 排出ガス分析

- ・アノードガス中、カソードガス中のメタノール量、水分量を測定する。(100 cc/min)
- ・アノード及びカソードにおけるメタン-メタノール変換量を算出する。

【0177】

<発電特性>

図8は、実施例に係る電流-電圧曲線を示す図である。

30

【0178】

LSV測定によって得られた実施例に係る光駆動型燃料電池の評価結果は、VOC = 0.23 V、JSC = 1.24 mA、ff = 0.21であった。

【0179】

<メタン変換効率>

アノード及びカソードにおけるメタン-メタノール変換量を算出した結果、アノード及びカソードにおいて、それぞれ、メタンがメタノールに変換されていることが確認された。

【0180】

具体的には、アノードに関しては、供給メタン量の0.01%をメタノールに変換したこと、0.001%程度のエタンなどを含むことが確認された。カソードに関しては、供給メタン量の0.01%をメタノールに変換したこと、0.001%程度のエタンなどを含むことが確認された。

40

【産業上の利用可能性】

【0181】

以上のように、本発明の光駆動型燃料電池は、発電特性に優れる。本発明の光駆動型燃料電池は、(1)アノードに光が照射されることで、水の存在下においてメタンが光触媒的に嫌氣的酸化されること、及び、(2)カソードに光が照射されることで、酸素の存在下においてメタンが光触媒的に好氣的酸化されることにより、発電することができる。このため、本発明の光駆動型燃料電池は、光が照射される環境下で使用される小型電子機器

50

、例えば、携帯電話、電子手帳、ノートパソコン等に組み込まれた形態で用いることができる。また、本発明の光駆動型燃料電池は、メタンを燃料として用いることができるため、資源を有効利用して発電を行う燃料電池としても用いることができる。但し、本発明の光駆動型燃料電池は、前述の用途には限定されず、広い分野に適用可能である。

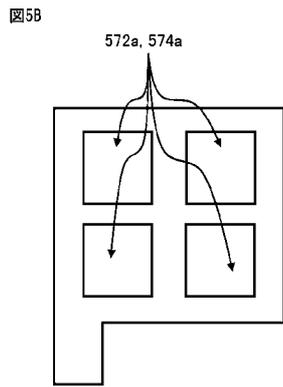
【符号の説明】

【 0 1 8 2 】

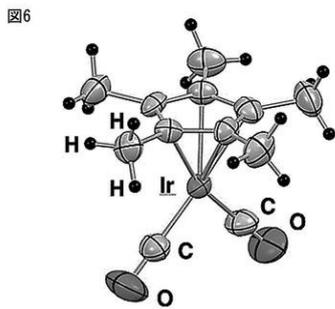
- |             |                                |    |
|-------------|--------------------------------|----|
| 1 0         | 光駆動型燃料電池                       |    |
| 1 1         | カソード                           |    |
| 1 2         | アノード                           |    |
| 1 2 4       | 電極材料                           | 10 |
| 1 2 6       | 光触媒                            |    |
| 1 1 8       | カソード反応場                        |    |
| 1 2 8       | アノード反応場                        |    |
| 1 4         | プロトン透過膜                        |    |
| 1 5         | 外部回路                           |    |
| 1 6         | メタン                            |    |
| 1 7         | 水                              |    |
| 1 8         | 酸素                             |    |
| 1 9         | 外部導線                           |    |
|             |                                |    |
| 5 0 0       | 光駆動型燃料電池の反応装置本体                |    |
| 5 0 2       | プロトン透過膜（固体電解質膜）                |    |
| 5 0 4       | プロトン透過膜（固体電解質膜）上に設けられたアノード光電極  |    |
| 5 0 6       | プロトン透過膜（固体電解質膜）上に設けられたカソード光電極  |    |
| 5 0 8       | 膜電極接合体                         |    |
| 5 7 2       | 第一集電板                          |    |
| 5 1 6、5 1 8 | 石英ガラス板                         |    |
| 5 7 4       | 第二集電板                          |    |
| 5 4 0 a     | アノードに原料ガスを供給するための原料ガス供給口を有する部材 |    |
| 5 5 0 a     | カソードに原料ガスを供給するための原料ガス供給口を有する部材 | 30 |
| 5 4 0 b     | アノードで生成した炭化水素を導出するための導出口を有する部材 |    |
| 5 5 0 b     | カソードで生成した炭化水素を導出するための導出口を有する部材 |    |
| 5 7 2 a     | アノードに光を照射するための、第一集電板の光透過部      |    |
| 5 7 4 a     | カソードに光を照射するための、第二集電板の光透過部      |    |



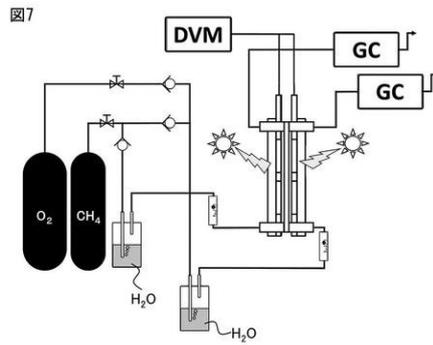
【 図 5 B 】



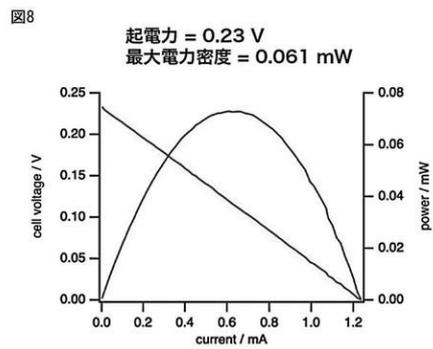
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 G	9/20	(2006.01)	H 0 1 M	14/00	P
C 2 5 B	3/07	(2021.01)	H 0 1 G	9/20	1 1 3 B
C 2 5 B	3/23	(2021.01)	C 2 5 B	3/07	
			C 2 5 B	3/23	

(72)発明者 松本 崇弘  
 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 村上 雅人  
 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 中野 龍也  
 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 西川 諒  
 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 木村 健人  
 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 鮫島 皓  
 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立大学法人九州大学内

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 0 8 2 1 4 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 9 - 2 0 9 2 5 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 9 - 0 0 6 7 4 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 1 3 2 9 3 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 0 - 0 0 7 1 5 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M	8 / 0 0
H 0 1 M	8 / 0 2
H 0 1 M	4 / 8 6
H 0 1 M	4 / 9 0
H 0 1 M	4 / 9 2
H 0 1 M	1 4 / 0 0
H 0 1 G	9 / 2 0
C 2 5 B	3 / 0 0