

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 4 月 17 日 (17.04.2008)

PCT

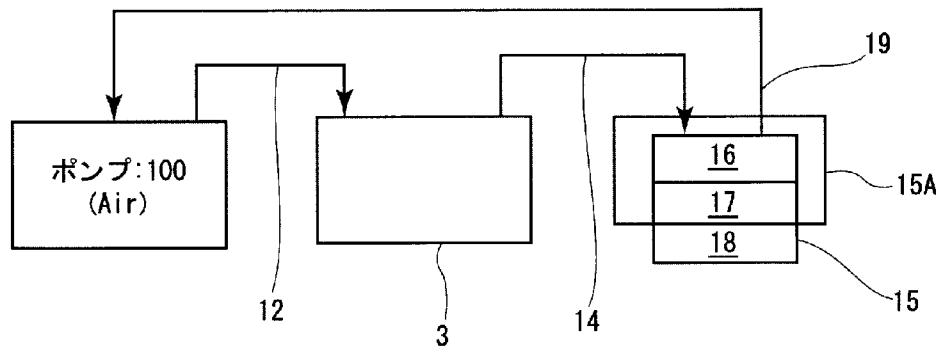
(10) 国際公開番号
WO 2008/044682 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/06 (2006.01) H01M 8/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/069689
- (22) 国際出願日: 2007 年 10 月 9 日 (09.10.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2006-278166
2006 年 10 月 11 日 (11.10.2006) JP
特願 2006-278167
2006 年 10 月 11 日 (11.10.2006) JP
特願 2006-278168
2006 年 10 月 11 日 (11.10.2006) JP
特願 2006-278169
2006 年 10 月 11 日 (11.10.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野末 満 (NOZUE, Mitsuru) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 森 浩一 (MORI, Koichi) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 八木 稔 (YAGI, Minoru) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 本橋 哲郎 (MOTOHASHI, Tetsuo) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 小布施 洋 (OBUSE, Hiroshi)

[続葉有]

(54) Title: DIRECT METHANOL-TYPE FUEL BATTERY SYSTEM AND PORTABLE ELECTRONIC EQUIPMENT

(54) 発明の名称: 直接メタノール形燃料電池システム及び携帯用電子機器

100...PUMP
(AIR)

(57) Abstract: This invention provides a direct methanol-type fuel battery system comprising a fuel storage part (3) for storing a solid methanol, provided by solidifying methanol, a fuel battery cell (15), and carrier gas circulation means (100). A carrier gas supply path (12) in communication with carrier gas circulation means (100) and a fuel gas flow path (14) in communication with the fuel battery cell (15) on its fuel electrode side are provided in the fuel storage part (3). A circulation flow path (19) in communication with the carrier gas circulation means (100) is provided in the fuel battery cell (15). Upon the supply of a carrier gas from the carrier gas circulation means (100) into the fuel storage part (3) through the carrier gas supply path (12), the fuel gas is supplied into a fuel electrode followed by return to the carrier gas circulation means (100). The above constitution can provide a direct methanol-type fuel battery system of such a type that methanol is supplied as gas, which battery system utilizes highly safe solid methanol in a fuel cartridge state and, further, in the system, can solve problems of liquid leakage, crossover and the like involved in the use of a liquid fuel.

(57) 要約: 直接メタノール形燃料電池システムは、メタノールを固体化した固体状メタノールを収容する燃料収容部 3 と燃料電池セル 15 とキャリアガス循環手段 100 とを備え、燃料収容部 3 に、キャリアガス循環手段 100 に連通したキャリアガス供給路 12 と燃料電池セル 1

[続葉有]

WO 2008/044682 A1



[JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番
7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(74) 代理人: 早川 裕司, 外(HAYAKAWA, Yuzi et al.); 〒
1070052 東京都港区赤坂六丁目 9 番 5 号氷川アネッ
クス 2 号館 5 0 1 アーケイディア特許事務所 Tokyo
(JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

5 の燃料極側に連通した燃料ガス流通路 4 とが、燃料電池セル 15 に、キャリアガス循環手段 100 に連通した循環流路 19 が設けられ、キャリアガス循環手段 100 からキャリアガス供給路 12 を経て燃料収容部 15 にキャリアガスを供給すると、燃料ガスが燃料極に供給された後キャリアガス循環手段 100 に還流する。これにより、燃料カートリッジの状態では非常に安全である固体状メタノールを利用し、システムとしても液体燃料を使用する場合の液漏れ、クロスオーバー等の問題を解決したメタノールを気体として供給する方式の直接メタノール形燃料電池システムを提供することができる。

明 細 書

直接メタノール形燃料電池システム及び携帯用電子機器

技術分野

[0001] 本発明は、固体状メタノールを燃料とする直接メタノール形燃料電池システムに関し、特に小型携帯用電子機器に好適な直接メタノール形燃料電池システムに関する。

背景技術

[0002] 固体高分子電解質型燃料電池は、パーフルオロスルホン酸膜等の固体電解質膜を電解質とし、この膜の両面に燃料極(アノード)及び酸化剤極(カソード)を接合して構成され、アノードに水素やメタノール、カソードに酸素を供給して電気化学反応により発電する装置である。このうち、メタノールを燃料とする固体高分子電解質型燃料電池は、「直接(ダイレクト)メタノール形燃料電池(DMFC)」と呼ばれ、下記の反応式により発電が行われる。

[0003] アノード: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}^+ + \text{CO}_2 + 6\text{e}^- \cdots [1]$

カソード: $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} \cdots [2]$

この反応を起こすために、両電極は触媒物質が担持された炭素微粒子と固体高分子電解質との混合体より構成されている。

[0004] このような直接メタノール形燃料電池において、アノードに供給されたメタノールは、電極中の細孔を通過して触媒に達し、この触媒によりメタノールが分解されて、上記反応式[1]の反応で電子と水素イオンとを生成する。水素イオンは、アノード中の電解質及び両電極間の固体電解質膜を通過してカソードに達し、カソードに供給された酸素及び外部回路より流れ込む電子と反応して、上記反応式[2]のように水を生じる。一方、メタノールより放出された電子はアノード中の触媒担体を通して外部回路へ導き出され、外部回路よりカソードに流れ込む。この結果、外部回路ではアノードからカソードへ向かって電子が流れ電力が取り出される。

[0005] このメタノールを燃料とする直接メタノール形燃料電池は、作動温度が低く、大掛りな補機が必要ないこと等から携帯用電子機器用の小型電源として有用であり、近年

、携帯用コンピューターや携帯電話等の次世代電源として開発が活発化してきている。

[0006] その一方で、燃料に使用するメタノールは液体であるために漏れやすく、またメタノール自体の可燃性及び毒性が懸念されており、安全に使用するための対策が課題となっている。また、液体のメタノールを燃料電池セルの燃料極に供給した場合、前述したとおり燃料極では二酸化炭素ガスが発生するが、液体のメタノールからの二酸化炭素ガスの抜けが悪いため、燃料極での反応阻害要因となり、出力の低下を招きやすいという問題点がある。また、液体と燃料極との接触状態を維持するためには、燃料電池セルの向きが制限されるという問題点もある。

[0007] さらに、液体燃料を使用することによる短所として、液体燃料中に溶解した不純物が燃料電池セルに供給されることによる燃料電池の性能劣化、液体燃料成分であるメタノールが燃料電池セルの電解質膜を浸透して空気極に達してしまうクロスオーバー現象等が挙げられる。

[0008] そこで、このようなメタノールの安全性等の課題に対し、分子状化合物を形成することによりメタノールを固形化し、漏れにくくするとともに可燃性を大きく低減した「固体状メタノール燃料」について本出願人は種々提案した(特許文献1～3参照)。この固体状メタノールは水と接触することで固体中のメタノールを水側に放出する。こうして生成したメタノール水溶液を直接メタノール形燃料電池の燃料として使用することができるものである。

特許文献1:特開2006-040629号公報

特許文献2:特開2005-325254号公報

特許文献3:国際公開2005/062410号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1～3で提案されている使用方法は、固体状メタノールと水とを接触させることでメタノールを抽出してメタノール水溶液を生成し、それを燃料電池セルに供給するというものである。したがって、燃料電池システムとしては、液体燃料と同様にメタノール水溶液の漏れやクロスオーバー等の課題が存在していた。また

、この水供給方式では、水タンク、ポンプ等の水供給手段が必要となるが、携帯用電子機器等に適用するにはこれらを必要としないシンプルな装置構造であるのが好ましい。そこで、メタノールを気体として供給する方式の直接メタノール形燃料電池が望まれていた。

[0010] 一方、直接メタノール形燃料電池はその出力の低さが課題となっており、現状では直接メタノール形燃料電池単独で電子機器を稼動するのではなく、直接メタノール形燃料電池と充電可能な二次電池とのハイブリッド形式での運用方法が主流となっているが、直接メタノール形燃料電池を最も効率の良い条件で運転して、安定的に二次電池に充電するような機能が求められている。

[0011] そこで、固体状メタノールからメタノールを気体として取り出して供給する方式の直接メタノール形燃料電池が望まれているが、この方法ではアノードにおいてメタノールと等モル必要な水分が不足しがちであり、効率よく発電を継続可能な直接メタノール形燃料電池が要望されていた。

[0012] 上述したような機能の実現に対して、直接メタノール形燃料電池が最も効率よく発電できるようにメタノールを供給してやる、すなわちメタノール供給速度を適正に維持してやることが求められている。しかしながら、従来は、メタノール放出速度を最適なものにすることは非常に困難であった。

[0013] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、燃料カートリッジの状態では非常に安全である固体状メタノールを利用し、システムとしても液体燃料を使用する場合の液漏れやクロスオーバーの問題を解決するとともに、メタノールの供給速度の調整が可能なメタノールを気体として供給する方式の直接メタノール形燃料電池システムを提供することを目的とする。また、本発明は、上記直接メタノール形燃料電池システムを用いた携帯用電子機器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

[0014] 上記課題を解決するために、本発明は、メタノールを固体化した固体状メタノールを収容する燃料収容部と、燃料電池セルと、キャリアガス循環手段とを備え、前記燃料収容部には、前記キャリアガス循環手段に連通したキャリアガス供給路と、前記燃料電池セルの燃料極側に連通した燃料ガス流通路とが設けられており、前記燃料電

池セルには、前記燃料極側に連通して前記キャリアガス循環手段に連通した循環流路が設けられており、前記キャリアガス循環手段からキャリアガス供給路を経て燃料収容部にキャリアガスを供給すると、前記固体状メタノールから気化したメタノールを含む燃料ガスが、前記燃料電池セルの燃料極に供給された後、前記循環流路から前記キャリアガス循環手段に還流することを特徴とする直接メタノール形燃料電池システムを提供する(発明1)。

[0015] 上記発明(発明1)によれば、ポンプ等のキャリアガス循環手段によりキャリアガスを燃料収容部に供給すると、固体状メタノールでは、メタノールはその材料内部で包接現象等の分子間力でゆるやかに拘束されているため、一気に気化することはなく、徐々に気化して、これを含む燃料ガスが、燃料電池セルの燃料極に供給され、この気化したメタノールが燃料極の触媒上で分解されることにより、発電が行われる。なお、燃料電池セルにおいて、発電を行うには燃料極にメタノールと等モル量の水の供給が必要であるが、発電開始時には元々電解質膜が保持していた水分を利用することで反応が進行し、反応が進むに連れて空気極で生成する水が電解質膜を逆浸透し、燃料極に供給されるため、水を供給しなくても発電は起こる。

[0016] そして、このキャリアガスの供給を継続することにより、燃料極へメタノールが補充されることで発電が継続される一方、余剰のメタノールは循環流路からキャリアガス循環手段に還流して再利用される。このように過剰なメタノールが燃料極に供給されることがないので、クロスオーバーや液漏れ等の問題が解消された直接メタノール形燃料電池システムとすることができる。しかも、キャリアガスを循環して利用するので、ガスポンプ等を別途設ける必要がなく、固体状メタノールに含まれるメタノールの有効利用も図れる。

[0017] 上記発明(発明1)においては、制御可能な空気導入手段が、前記キャリアガス供給路、前記燃料ガス流通路又は前記循環流路に設けられていてもよい(発明2)、前記固体状メタノールの表面に被膜を形成していてもよい(発明3)。

[0018] 上記発明(発明2, 3)によれば、ポンプ等のキャリアガス循環手段によりキャリアガスを燃料収容部に供給すると、固体状メタノール中のメタノールは、その材料内部で包接現象等の分子間力でゆるやかに拘束されているため、一気に気化することはなく、

徐々に気化して、これを含む燃料ガスが、燃料電池セルの燃料極に供給され、この気化したメタノールが燃料極の触媒上で分解されることにより、発電が行われる。また、被膜形成固体状メタノールでは、被膜の性能に応じた気化速度で徐々に気化して、これを含む燃料ガスが、燃料電池セルの燃料極に供給され、この気化したメタノールが燃料極の触媒上で分解されることにより、発電が行われる。

[0019] そして、このキャリアガスの供給を継続することにより、燃料極へメタノールが補充されて発電が継続される一方、余剰のメタノールは循環流路からキャリアガス循環手段に還流して再利用される。このように過剰なメタノールが燃料極に供給されることがないので、クロスオーバーや液漏れ等の問題が解消された直接メタノール形燃料電池システムとすることができる。しかも、キャリアガスを循環して利用するので、ガスボンベ等を別途設ける必要がなく、固体状メタノールに含まれるメタノールの有効利用も図れる。

[0020] さらに、制御可能な空気導入手段をキャリアガス供給路、前記燃料ガス流通路又は前記循環流路に設け、この空気導入手段から微量ずつ連続的又は断続的に空気を導入するか、水分が不足したら空気を導入することで、キャリアガス又は燃料ガス中に空気が混入し、この空気中の酸素によりメタノールが酸化されて水が生成し、この水が燃料極に供給されるので、システムに内に液体としての水を存在させなくても電解質の湿潤及び燃料極での反応に必要な水分を供給することができる。

[0021] また、本発明は、メタノールを固体化した固体状メタノールを収容する燃料収容部と、燃料電池セルと、キャリアガス供給手段とを備え、前記燃料収容部には、前記キャリアガス供給手段に連通したキャリアガス供給路と、前記燃料電池セルの燃料極側に連通した燃料ガス流通路とが設けられており、前記燃料電池セルには、前記燃料極側に連通して排出ガス流路が設けられており、前記燃料収容部にキャリアガスを供給すると、前記固体状メタノールから気化したメタノールを含む燃料ガスが、前記燃料電池セルの燃料極に供給された後、前記排出ガス流路から排出されることを特徴とする燃料電池システムを提供する(発明4)。

[0022] 上記発明(発明4)によれば、ガスボンベ、ポンプ、ブロア等の送風装置によりキャリアガスを燃料収容部に供給すると、固体状メタノールでは、メタノールはその材料内

部で包接現象等の分子間力でゆるやかに拘束されているため、一気に気化することではなく、徐々に気化して、これを含む燃料ガスが、燃料電池セルの燃料極に供給され、この気化したメタノールが燃料極の触媒上で分解されることにより、発電が行われる。なお、燃料電池セルにおいて、発電を行うには燃料極にメタノールと等モル量の水の供給が必要であるが、発電開始時には元々電解質膜が保持していた水分を利用することで反応が進行し、反応が進むに連れて空気極で生成する水が電解質膜を逆浸透し、燃料極に供給されるため、水を供給しなくても発電は起こる。

[0023] そして、このキャリアガスの供給を継続することにより、燃料極へメタノールが補充されることで発電が継続される一方、余剰のメタノールは排出ガス流路から排出される。このように過剰なメタノールが燃料極に供給されることがないので、クロスオーバーや液漏れ等の問題が解消された直接メタノール形燃料電池システムとすることができる。

[0024] さらに、本発明は、メタノールを固体化した固体状メタノールを収容する燃料収容部と、燃料電池セルと、キャリアガスの流通により前記固体状メタノールから気化させたメタノールを含む燃料ガスを燃料電池セルに供給する燃料ガス供給手段とを備え、前記燃料ガス供給手段に制御可能な空気導入手段を設けたことを特徴とする燃料電池システムを提供する(発明5)。

[0025] 上記発明(発明5)によれば、燃料ガス供給手段により燃料収容部内の固体状メタノールに気体を供給すると、固体状メタノールでは、メタノールはその材料内部で包接現象等の分子間力でゆるやかに拘束されているため、一気に気化することではなく、徐々に気化して、これを含む燃料ガスが、燃料電池セルの燃料極に供給され、この気化したメタノールが燃料極の触媒上で分解されることにより、発電が行われる。

[0026] このとき、燃料電池セルにおいて、発電を行うには燃料極にメタノールと等モルの水の供給が必要であるが、発電開始時には元々電解質膜が保持していた水分を利用することで反応が進行し、反応が進むに連れて空気極で生成する水が電解質膜を逆浸透し、燃料極に供給されるため、水を供給しなくても発電は起こる。そして、このキャリアガスの供給を継続することにより、燃料極へメタノールが補充されることで発電が継続される。

- [0027] しかしながら、本発明者らが研究した結果、燃料電池の燃料極では、等モルのメタノールと水とが反応するが、水の消費量が多い場合、すなわち燃料電池の出力を大きくした場合には、かかる状態で運転を継続すると、空気極から電解質膜を逆浸透し燃料極に供給される水分や空気中の湿度だけでは水分が不足し、経時的に出力が減少する場合があることがわかった。これは燃料極の水が不足すると、反応に必要な水分の供給ができないだけでなく、電解質膜の電気伝導性が低下することが原因と考えられる。
- [0028] そこで、本発明(発明5)においては、燃料ガス供給手段に制御可能な空気導入手段を設けることにより、この空気導入手段から微量ずつ連続的又は断続的に空気を導入するか、水分が不足したら空気を導入することで、メタノールが空気中の酸素に酸化されて水が生成し、この水が燃料ガスの流れに沿って燃料極に供給されるので、システムに内に液体としての水を存在させなくても電解質の湿潤及び燃料極での反応に必要な水分を供給でき、安定した発電を行うことができるようになる。
- [0029] 上記発明(発明5)においては、前記燃料ガス供給手段が、キャリアガス供給手段と、前記燃料収容部に設けられた前記キャリアガス供給手段に連通したキャリアガス供給路と、前記燃料電池セルの燃料極側に連通した燃料ガス流通路とからなり、前記燃料電池セルには、前記燃料極側に連通して排出ガス流路が設けられており、前記制御可能な空気導入手段を前記キャリアガス供給路又は前記燃料ガス流通路に設け、前記燃料収容部にキャリアガスを供給すると、前記固体状メタノールから気化したメタノールを含む燃料ガスが、前記燃料電池セルの燃料極に供給された後、前記排出ガス流路から排出されることが好ましい(発明6)。
- [0030] 上記発明(発明6)によれば、ガスボンベ、ポンプ、ブロー等の送風装置によりキャリアガスを燃料収容部に供給すると、固体状メタノール中のメタノールは、その材料内部で包接現象等の分子間力でゆるやかに拘束されているため、一気に気化することではなく、徐々に気化して、これを含む燃料ガスが、燃料電池セルの燃料極に供給され、この気化したメタノールが燃料極の触媒上で分解されることにより、発電が行われる。
- [0031] そして、このキャリアガスの供給を継続することにより、燃料極へメタノールが補充さ

れることで発電が継続される一方、余剰のメタノールは排出ガス流路から排出される。このように過剰なメタノールが燃料極に供給されることがないので、クロスオーバーや液漏れ等の問題が解消された直接メタノール形燃料電池システムとすることができる。

[0032] さらに、制御可能な空気導入手段をキャリアガス供給路又は燃料ガス流通路に設け、この空気導入手段から微量ずつ連続的又は断続的に空気を導入するか、水分が不足したら空気を導入することで、キャリアガス又は燃料ガス中に空気が混入し、この空気中の酸素によりメタノールが酸化されて水が生成し、この水が燃料極に供給されるので、システムに内に液体としての水を存在させなくても電解質の湿潤及び燃料極での反応に必要な水分を供給することができる。

[0033] さらにまた、本発明は、メタノールを固体化した固体状メタノールを収容する燃料収容部と、燃料電池セルと、キャリアガスの流通により前記固体状メタノールから気化させたメタノールを含む燃料ガスを前記燃料電池セルに供給する燃料ガス供給手段とを備え、前記固体状メタノールの表面に被膜を形成したことを特徴とする直接メタノール形燃料電池システムを提供する(発明7)。

[0034] 上記発明(発明7)によれば、燃料ガス供給手段により燃料収容部内の固体状メタノールに気体を供給すると、被膜を形成した固体状メタノールでは、メタノールはその材料内部で包接現象等の分子間力でゆるやかに拘束されているため、一気に気化することではなく、被膜の性能に応じた気化速度で徐々に気化して、これを含む燃料ガスが、燃料電池セルの燃料極に供給され、この気化したメタノールが燃料極の触媒上で分解されることにより、発電が行われる。

[0035] このとき、燃料電池セルにおいて、発電を行うには燃料極にメタノールと同量の水の供給が必要であるが、発電開始時には元々電解質膜が保持していた水分を利用することで反応が進行し、反応が進むに連れて空気極で生成する水が電解質膜を逆浸透し、燃料極に供給されるため、水を供給しなくても発電は起こる。そして、このキャリアガスの供給を継続することにより、燃料極へメタノールが補充されることで発電が継続される。

[0036] そして、この被膜を形成した固体状メタノールからのメタノールの気化速度は、固体

状メタノールの表面に形成した被膜の種類や厚みを変化させることによってコントロールすることができ、これにより燃料電池セルへのメタノールの供給条件を最適なものに制御することが可能になる。

[0037] すなわち、被膜の膜厚を厚くするほどメタノールの気化速度が抑制されるのみならず、被膜を形成する材料によってもメタノール気化速度を抑制することは可能である。したがって、使用環境や出力等を勘案して、メタノール気化速度が最適となるような被膜を形成すればよい。この被膜としては、メタノールに溶解しやすいことが必要である。

[0038] 上記発明(発明7)においては、前記燃料収容部には、前記キャリアガス供給手段に連通したキャリアガス供給路と、前記燃料電池セルの燃料極側に連通した燃料ガス流通路とが設けられており、前記燃料電池セルには、前記燃料極側に連通して排出ガス流路が設けられており、前記燃料収容部にキャリアガスを供給すると、被膜を形成した前記固体状メタノールから気化したメタノールを含む燃料ガスが、前記燃料電池セルの燃料極に供給された後、前記排出ガス流路から排出されることが好ましい(発明8)。

[0039] 上記発明(発明8)によれば、ガスボンベやポンプ、ブロー等の送風装置によりキャリアガスを燃料収容部に供給すると、被膜を形成した固体状メタノール(以下、被膜形成固体状メタノールという)では、メタノールはその材料内部で包接現象等の分子間力でゆるやかに拘束されているため、一気に気化することはなく、被膜の性能に応じた気化速度で徐々に気化して、これを含む燃料ガスが、燃料電池セルの燃料極に供給され、この気化したメタノールが燃料極の触媒上で分解されることにより、発電が行われる。

[0040] そして、このキャリアガスの供給を継続することにより、燃料極へメタノールが補充されることで発電が継続される一方、余剰のメタノールは排出ガス流路から排出される。このように過剰なメタノールが燃料極に供給されることがないので、クロスオーバーや液漏れ等の問題が解消された直接メタノール形燃料電池システムとすることができる。

[0041] 上記発明(発明4～8)においては、前記キャリアガス供給手段として、送風手段を

用いてもよいし(発明9)、圧縮気体ポンプを用いてもよい(発明10)。さらに、前記キャリアガス供給手段として、加熱装置と加熱によりガスを発生する物質とを用いてもよい(発明11)。このようにシステムを採用する機器の状況に応じてキャリアガス供給手段として種々のものを採用することができる。

[0042] 上記発明(発明1～11)においては、前記燃料収容部が、着脱可能なカートリッジであるのが好ましい(発明12)。かかる発明(発明12)によれば、固体状メタノールに含有されているメタノール量が減少し、燃料ガス中のメタノール濃度が低下して、燃料電池の出力が低下したら、カートリッジを交換することで、再度良好な状態で使用することができる。

[0043] 上記発明(発明1～12)においては、前記燃料電池セルの燃料極に供給されるキャリアガスが、実質的に酸素を含まないことが好ましい(発明13)。かかる発明(発明13)によれば、メタノールの酸化によるホルムアルデヒド、ギ酸、ギ酸メチル等の有害物質の生成を防止することができるとともに、メタノールの酸化による熱の発生やメタノールの消費を防止することができる。

[0044] 上記発明(発明1～13)においては、前記固体状メタノールが、メタノール水溶液を固体化したものとすることができる(発明14)。また、上記発明(発明1～13)においては、前記燃料収容部が、前記固体状メタノールとともに水含有固体材料を含有するものとすることができる(発明15)。さらに、上記発明(発明1～13)においては、前記燃料収容部と前記燃料電池セルとの間に水含有固体材料を含有する補水容器を備える構成とすることができる(発明16)。

[0045] 前述したように発電開始時には元々電解質膜が保持していた水分を利用することで反応が進行し、反応が進むに連れて空気極で生成する水が電解質膜を逆浸透し、燃料極に供給されるため、水を供給しなくても発電は起こるが、水の消費量が多い場合、すなわち燃料電池の出力を大きくした場合には、かかる状態で運転を継続すると、空気極から電解質膜を逆浸透し燃料極に供給される水分や空気中の湿度だけでは水分が不足し、経時的に出力が減少する場合がある。これは燃料極の水が不足すると、反応に必要な水分の供給ができないだけでなく、電解質膜の電気伝導性が低下することが原因と考えられる。

- [0046] そこで、上記発明(発明14～16)においては、メタノールとともに水も固体状として
いるので、システムに内に液体としての水を存在させなくても、メタノール及び水が気
化することで、電解質の湿潤および反応に必要な水分を供給でき、安定した発電が
行えるようになる。
- [0047] 上記発明(発明1～16)においては、前記燃料ガス流通路が、前記燃料極におい
て分岐状に形成されているのが好ましい(発明17)。
- [0048] 通常、液体燃料供給式の直接メタノール形燃料電池システムでは、燃料極での燃
料流路となるセパレータは、蛇行した一本の流路であるが、これを気化したメタノール
ガスに適用した場合には、セパレータの上流から下流に向けて燃料ガス中のメタノー
ルガスの濃度が低下するので、ネルンストロスにより起電力が低下する。
- [0049] そこで、上記発明(発明17)によれば、燃料ガス流通路を燃料極において、分岐状
に形成することにより、燃料ガス中のメタノールガスの濃度差を少なくすることで、起
電力の低下を抑制することができる。
- [0050] また、本発明は、上記発明(発明1～17)の直接メタノール形燃料電池システムを
備えることを特徴とする携帯用電子機器を提供する(発明18)。かかる発明(発明18
)によれば、クロスオーバーや液漏れ等の問題が改善され、効率よく発電が可能で、
コンパクトな直接メタノール形燃料電池システムを用いることにより、安定して作動で
き、コンパクトな携帯用電子機器とすることができる。

発明の効果

- [0051] 本発明によれば、クロスオーバーや液漏れ等の問題が改善され、メタノールの供給
速度の調整が可能であり、出力低下等の問題を解決して効率よく発電が可能な直接
メタノール形燃料電池システムを提供することができる。しかも、水供給手段等の装置
を設ける必要がないので、直接メタノール形燃料電池システムのコンパクト化も図れ
るという効果も奏する。

図面の簡単な説明

- [0052] [図1]図1は、本発明の第1の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムを
示すフロー図である。

[図2]図2は、本発明の第1の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムに

における燃料カートリッジを示す断面図である。

[図3]図3は、本発明の第1の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムにおける燃料極及びセパレータの第一例を概略的に示す平面図である。

[図4]図4は、本発明の第1の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムにおける燃料極及びセパレータの第二例を概略的に示す平面図である。

[図5]図5は、本発明の第1の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムにおける燃料極及びセパレータの第三例を概略的に示す平面図である。

[図6]図6は、本発明の第2の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムを示すフロー図である。

[図7]図7は、本発明の第4の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムを示すフロー図である。

[図8]図8は、本発明の第5の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムを示すフロー図である。

[図9]図9は、実施例1及び比較例1の直接メタノール形燃料電池システムにおける負荷電流密度と、セルの出力密度との関係を示すグラフである。

[図10]図10は、実施例8及び比較例4の直接メタノール形燃料電池システムにおける負荷電流密度と、セルの出力密度との関係を示すグラフである。

符号の説明

- [0053] 1…キャリアガス源(キャリアガス供給手段)
2, 12…キャリアガス供給路
3…固体状メタノール燃料カートリッジ(燃料収容部)
4, 14…燃料ガス流通路
5, 15…燃料電池セル
6, 16…燃料極
7, 17…固体高分子電解質膜
8, 18…空気極
9…排出ガス流路
10A, 10B…エアポンプ(空気導入手段)

100…ポンプ(キャリアガス循環手段)

13…固体状メタノール燃料カートリッジ(燃料収容部)

19…循環流路

20A, 20B, 20C…エアポンプ(空気導入手段)

S…固体状メタノール(被膜形成固体状メタノール)

発明を実施するための最良の形態

[0054] 以下、本発明の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムについて、図面に基づいて詳細に説明する。

[第1の実施形態]

図1は、本発明の第1の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムを示すフロー図であり、図2は、図1における燃料容器たる固体状メタノール収容容器を示す断面図である。

[0055] 図1及び図2に示すように、本実施形態の直接メタノール形燃料電池システムは、普通の空気(エア)をキャリアガスとして取り入れたキャリアガス循環手段たるポンプ100と、固体状メタノールの燃料収容部たる固体状メタノール燃料カートリッジ3と、燃料電池セル15とを備え、ポンプ100の排気側と固体状メタノール燃料カートリッジ3とは、キャリアガス供給路12により連通しているとともに、固体状メタノール燃料カートリッジ3と燃料電池セル15とは、燃料ガス流通路14により連通している。

[0056] このような直接メタノール形燃料電池システムにおいて、固体状メタノール燃料カートリッジ3は、図2に示すように箱型のケーシング3A内に屈曲状の流路を形成するように仕切り壁3Bを設け、内部に固体状メタノールSを充填してなる。そして、仕切り壁3Bにより仕切られた一側(図示上側)がキャリアガス供給路12に接続しているとともに、他側(図示下側)が燃料ガス流通路14に接続することで、キャリアガスが固体状メタノールSに十分に接触しながら通過する。

[0057] また、燃料電池セル15は、燃料極16と固体高分子電解質膜17と空気極18とからなり、燃料極16は、燃料ガス流通路14と、ポンプ100の吸気側に接続した循環流路19とが連通したカバー15A内に密封されており、空気極18は大気解放となっている。なお、この循環流路19には、図示しない圧力調整弁が備えられている。

- [0058] さらに、図3に示すようにこのカバー15A内には、蛇行状のセパレータ11が内蔵されており、当該セパレータ11の一端は燃料ガス流通路14に接続されており、他端が循環流路19に接続されており、このセパレータ11に沿って燃料ガスが通過する。
- [0059] 上述したような直接メタノール形燃料電池システムにおいて、キャリアガスとして本実施形態においては通常空気(エア)を用いているが、これに限らず窒素ガス(N_2)や不活性ガス等を供給してもよい。なお、キャリアガスとしてエアを用いると、酸素が含まれているので、メタノールの酸化により水その他、ホルムアルデヒド、ギ酸、ギ酸メチル等の有害物質が生じる。しかしながら、本実施形態においては、キャリアガスは循環利用されるので酸素はすぐに消費され、初期においてのみこの酸化反応は生じない。したがって、有害物質は実質的にほとんど問題ないだけでなく、初期状態で発生した水分が燃料極に供給されることになる。
- [0060] また、固体状メタノールSとしては、メタノールの包接化合物を始めとするメタノールの分子化合物、メタノールをポリマーとともに固体化又はジベンジリデン-D-ソルビトール等によりゲル化したもの、メタケイ酸アルミン酸マグネシウム等の無機材に吸着等によりメタノールを保持することで固体状としたもの、及びこれらにコーティングを施すことによりメタノールの気化温度を調節したもの等、メタノールを包含し、かつ固体の状態を示す物質であればどのようなものでも使用することができる。
- [0061] 分子化合物とは、単独で安定に存在することのできる化合物の2種類以上の化合物が水素結合やファンデルワールス力等に代表される、共有結合以外の比較的弱い相互作用によって結合した化合物であり、水化物、溶媒化物、付加化合物、包接化合物等が含まれる。
- [0062] このような分子化合物は、分子化合物を形成する化合物とメタノールとの接触反応により形成することができ、メタノールを固体状の化合物に変化させることができ、比較的軽量で安定にメタノールを貯蔵することができる。特に、ホスト化合物とメタノールとの反応によりメタノールを包接した包接化合物が好ましい。
- [0063] 固体状メタノールとしては、シート状、ブロック状(塊状)、粒状等の種々の形態のものを用いることができる。これらの中では、粒子状のものが好ましい。固体状メタノールとして粒子状のものを用い、粒径を小さくすることで、メタノールの気化速度を大き

くでき、かつ発生したメタノール蒸気の移動が容易となる。

[0064] 固体状メタノールの粒径としては、取扱性、充填性、ガス移動性等を考慮すると1 μ m $\sim$ 10mm、特に100 μ m $\sim$ 5mmの範囲が望ましい。

[0065] このような固体状メタノールは、基材1質量部に対し、メタノール1 $\sim$ 3質量部が取り込まれたものであることが好ましい。

[0066] このような固体状メタノールとしては、純度100%のメタノールを固体状としたものでなくてもよく、メタノールに水を添加して所望の濃度のメタノール水溶液としてこれを固体状としたものを用いてもよい。

[0067] また、本実施形態においては、燃料カートリッジ3内に固体状メタノールSとともに水含有固体材料を含有させてもよい。水含有固体材料としては、水が液体として漏れ出さない程度に拘束できるものであればよく、メタケイ酸アルミン酸マグネシウム等の無機多孔質体や有機多孔質体、繊維状素材、吸水性高分子素材等を適用できる。具体的にはシリカ系やチタニア系の無機多孔質体、活性炭、多孔質ガラス素材、ガラス繊維、一般的な布や紙等の繊維材料、セルロースファイバ、ポリアミド系吸水性樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、水含有固体材料にコーティングを施すことにより水の気化温度を調節したもの等を用いてもよい。

[0068] このような水含有固体材料は、基材1質量部に対し、水1 $\sim$ 3質量部が取り込まれたものであることが好ましい。

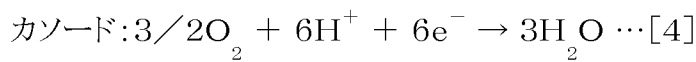
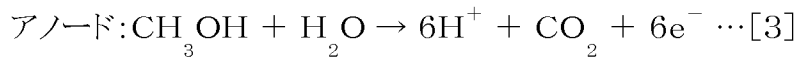
[0069] このような構成を有する直接メタノール形燃料電池システムについて、その動作を説明する。

図1において、循環流路に空気を導入して、ポンプ100によりエアを循環させると、このエアはキャリアガス供給路12を通過して固体状メタノール燃料カートリッジ3に流入する。

[0070] 燃料カートリッジ3内の固体状メタノールSは、その材料内部で包接現象を始めとする分子間力でゆるやかにメタノールが拘束されているため、一気に気化することはないが、徐々に気化する。そして、固体状メタノールSの表面から徐々に気化したメタノール分子は、エアと混合されて、燃料ガスとして燃料ガス流通路14から、燃料電池セル15の燃料極16に供給され、図3に示すようにセパレータ11を通過して燃料極16で

反応する。

[0071] この結果、下記の反応式により発電が行われる。



[0072] このとき、燃料極16近傍のメタノール濃度は、液体のメタノール(水溶液)を直接供給する方式に比べるとかなり希薄となるが、液体供給方式でも燃料極16のメタノールが全て反応するわけではなく、触媒活性の限界によって一部だけしか分解されない。また、メタノールが過剰であればあるほど、空気極18側にクロスオーバーするメタノール量も増える。

[0073] したがって、燃料極16におけるメタノールの濃度が高濃度であることは必ずしもメリットにならず、固体状メタノールからキャリアガスを介して気化しただけの濃度のメタノールでも、液体供給方式とほぼ同等の出力が得られる。

[0074] そして、メタノールが燃料極16で分解されて減少する一方で、ポンプ100によるキャリアガスの供給を連続することで、固体状メタノールからのメタノールガスも供給されるので、上記発電反応が継続することになる。

[0075] このとき、上記反応式[3]においては、メタノールと等モルの水が必要であるが、前述したように空気をキャリアガスとすることにより、初期のメタノールの酸化反応により水が生じるので、このメタノールの酸化による水分と、元々固体高分子電解質膜17が保持していた水分とにより、反応が開始される。そして、反応が進むに連れて反応式[4]で示すように空気極18で生成する水が固体高分子電解質膜17を逆浸透し、燃料極16に供給されることで、発電反応が継続する。ただし、確実に初期発電を行うためには、あらかじめ燃料極16に水を含ませておいてもよい。

[0076] なお、キャリアガスである空気中の湿気が少なく、カソードの反応で生じる水分だけでは、水分が不足するおそれがある場合には、前述した水含有固体材料を併用するのが好ましい。これにより水含有固体材料から気化した水分が、メタノールとキャリアガスとともに燃料極16に供給されることになる。ただし、確実に初期発電を行うためには、あらかじめ燃料極16に水を含ませておいてもよい。

[0077] そして、メタノールと水との反応により、メタノールと等モルの二酸化炭素ガスが生じ

るが、この二酸化炭素ガスは、循環流路19からポンプ100に還流されて循環する。また、燃料極16で反応せずに残存したメタノール(ガス)も、循環流路19からポンプ100に還流されて循環する。これにより、固体状メタノールSに含有されるメタノールが外部環境に拡散することがないので、メタノールの有効利用が図れ、燃料カートリッジ3の寿命を長くすることができるという効果も奏する。さらに、キャリアガスボンベ等を別途用意する必要もない。

[0078] なお、アノード反応により生じた二酸化炭素ガス等により経路内が所定の圧力を超えた場合には、循環流路19に設けた圧力調整弁(図示せず)から適量のキャリアガスを逃がしてやればよい。

[0079] そして、固体状メタノールSは、発電に伴い内部に含まれるメタノールが燃料電池に供給されることでメタノール含有量が少なくなるので、所定時間発電させるか、所定のレベルの出力電圧を下回るようになったら、燃料カートリッジ3ごと交換することで発電を継続することができる。

[0080] [第2の実施形態]

本発明の第2の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムは、キャリアガス供給路12(1)、燃料ガス流通路14(2)又は循環流路19(3)のいずれかに接続された空気導入手段たるエアポンプ20A、エアポンプ20B又はエアポンプ20Cを備える以外は、上記第1の実施形態と同様の構成を有するものであり、上記第1の実施形態と同様の構成については同一の符号を付することにより、その詳細な説明を省略する。

[0081] 図6に示すように、第2の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムは、キャリアガス供給路12(1)、燃料ガス流通路14(2)又は循環流路19(3)のいずれかに接続された空気導入手段たるエアポンプ20A、エアポンプ20B又はエアポンプ20Cを備える。このエアポンプ20A、20B又は20Cは、燃料電池セル15の出力センサを備えた制御手段(図示せず)に接続していて、常時は停止しているが、燃料電池セル15の出力が所定の値以下になったら、所定量の空気を供給するように制御されている。

[0082] なお、エアポンプ20A、20B、20Cは、いずれか1箇所でもいいが、キャリアガス供給

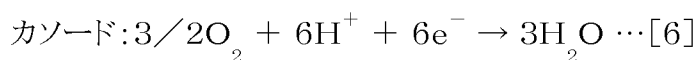
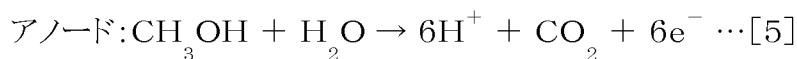
路12と、燃料ガス流通路14に設けること、すなわちエアポンプ20A, 20Bが好ましい。これは循環流路19にエアポンプ20Cを設けた場合、燃料ガス中のメタノール濃度が低くなるおそれがあるためである。

[0083] このような構成を有する第2の実施形態の直接メタノール形燃料電池システムについて、その動作を説明する。

図6において、循環流路にエアを導入してポンプ100によりエアを循環させると、このエアはキャリアガス供給路12を通して固体状メタノール燃料カートリッジ3に流入する。

[0084] 燃料カートリッジ3内の固体状メタノールSは、その材料内部で包接現象をはじめとする分子間力でゆるやかにメタノールが拘束されているため、一気に気化することはないが、徐々に気化する。そして、固体状メタノールSの表面から徐々に気化したメタノール分子は、エアと混合されて、燃料ガスとして燃料ガス流通路14から、燃料電池セル15の燃料極16に供給される。

[0085] この結果、下記の反応式により発電が行われる。



[0086] このとき、燃料極16近傍のメタノール濃度は、液体のメタノール(水溶液)を直接供給する方式に比べるとかなり希薄となるが、液体供給方式でも燃料極16のメタノールが全て反応するわけではなく、触媒活性の限界によって一部だけしか分解されない。また、メタノールが過剰であればあるほど、空気極18側にクロスオーバーするメタノール量も増える。

[0087] したがって、燃料極16におけるメタノールの濃度が高濃度であることは必ずしもメリットにならず、固体状メタノールから N_2 ガスをキャリアガスとして気化しただけの濃度のメタノールでも、液体供給方式とほぼ同等の出力が得られる。

[0088] そして、メタノールが燃料極16で分解されて減少する一方で、ポンプ100によるキャリアガスの供給を連続することで、固体状メタノールからのメタノールガスも供給されるので、上記発電反応が継続することになる。

[0089] このとき、上記反応式[5]においては、メタノールと等モルの水が必要であるが、本

実施形態では空気をキャリアガスとして循環させており、初期状態においてはメタノールの酸化反応により水が生じるので、このメタノールの酸化による水分と、元々固体高分子電解質膜17が保持していた水分とにより、反応が開始される。しかしながら、キャリアガス中の酸素は、循環に伴い速やかに消費されるので、カソードの反応で生じる水分だけでは、アノードでの反応に必要な水分を継続して供給ができず、さらに固体高分子電解質膜17の電気伝導性が低下するため、燃料電池セル15の出力が低下するおそれがある。

[0090] そこで、燃料電池セル15の出力が所定の値を下回ったら、制御装置(図示せず)によりエアポンプ20A、20B又は20Cを起動して、所定量の空気を供給する。

[0091] この空気中の酸素によりメタノールが酸化されて水が生成し、この水が燃料ガスとともに燃料極16に供給されるので、システムに内に液体としての水を存在させなくても固体高分子電解質膜17の湿潤及び燃料極16での反応に必要な水分を供給することができる。したがって、水分の不足により直接メタノール形燃料電池システムの出力の低下が生じない。

[0092] なお、確実に初期発電を行うためには、あらかじめ燃料極16に水を含ませておいてもよい。

[0093] そして、メタノールと水との反応により、メタノールと等モルの二酸化炭素ガスが生じるが、この二酸化炭素ガスは、外部環境に放出されず、循環流路19からポンプ100に還流されて循環する。また、燃料極16で反応せずに残存したメタノール(ガス)も、循環流路19からポンプ100に還流されて循環する。これにより、固体状メタノールSに含有されるメタノールが外部環境に拡散することがないので、メタノールの有効利用が図れ、燃料カートリッジ3の寿命を長くすることができるという効果も奏する。さらに、キャリアガスポンベ等を別途用意する必要もない。

[0094] なお、アノード反応により生じた二酸化炭素ガスやエアポンプ20A、20B又は20Cから供給される空気等により、循環経路内が所定の圧力を超えた場合には、循環流路19に設けた圧力調整弁(図示せず)から適量のキャリアガスを逃がしてやればよい。

[0095] そして、固体状メタノールは発電に伴い内部に含まれるメタノールが燃料電池に供

給されることでメタノール含有量が少なくなるので、所定時間発電させるか、所定のレベルの出力電圧を下回るようになったら、燃料カートリッジ3ごと交換することで発電を継続することができる。

[0096] 〔第3の実施形態〕

本発明の第3の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムは、固体状メタノールの表面に被膜が形成されている以外は、上記第1の実施形態と同様の構成を有するものであり、上記第1の実施形態と同様の構成については同一の符号を付することにより、その詳細な説明を省略する。

[0097] 第3の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムにおいて、固体状メタノール燃料カートリッジ3は、内部に被膜形成固体状メタノールSを充填してなり、かかる被膜形成固体状メタノールSは、固体状メタノールの表面にコーティングを施すことで被膜を形成し、メタノールの気化温度を調節したものであり、形成された被膜の内部に閉じ込められた多孔性材料やゲル等の基材に保持されているメタノールの気化を制御することができる。

[0098] 固体状メタノールの表面に被膜を形成する方法としては、例えば、固体状メタノールとコーティング剤とを接触させる方法等が挙げられる。

[0099] コーティング剤としては、造膜作用を有する高分子材料が好ましく、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート等のセルロース系材料；ポリビニルアルコール(PVA)等の水溶性ポリマー(ポリビニルアルコール)系材料；ポリビニルピロリドン(PVP)等の水・アルコール両溶性ポリマー、及びポリアクリル酸系材料等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

[0100] これらのコーティング剤のうち、セルロース誘導体及び／又はPVAを使用することが好ましく、特にセルロース誘導体を使用することが好ましい。セルロース誘導体の多くは、医療分野において錠剤・顆粒剤の結合材、徐放性錠剤用マトリックス基剤、ゼリー剤等として使用されており、食品分野において増粘・ゲル化剤、健康食品フィ

ルムコーティング剤、カプセル剤、フライ・パンケーキ等に含まれる型崩れ防止剤等として使用されており、人体への安全性が認められているため、乳幼児の誤飲等があった場合においても安全性の面で好適である。

[0101] 固体状メタノールとコーティング剤とを接触させて、固体状メタノールの表面に被膜を形成する方法としては、例えば、流動層コーティング法、転動流動複合コーティング法、ドラムコーティング法、パンコーティング法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、コーティング方式としては、フィルムコーティング、シュガーコーティング等が挙げられるが、形成される被膜の膜厚を極力薄くして、固体状メタノール中のメタノール含有率を大きくするという観点からは、フィルムコーティングが好ましい。

[0102] コーティング剤の配合量は、固体状メタノール成形体1質量部に対して、0.0001～0.1質量部であることが好ましい。コーティング剤の配合量が上記範囲内であれば、固体状メタノール成形体の表面に所望の膜厚の被膜を効果的に形成することができる。

[0103] このようにして被膜を形成した固体状メタノール(被膜形成固体状メタノール)は、基材1質量部に対し、メタノール1～3質量部が取り込まれたものであることが好ましい。また、水とメタノールとが多孔性材料に取り込まれてなる被膜形成固体状メタノールの場合、基材1質量部に対し、メタノールと水とが合計で1～3質量部取り込まれたものであることが好ましい。

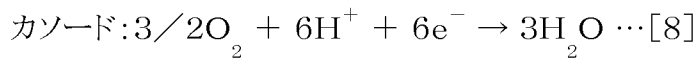
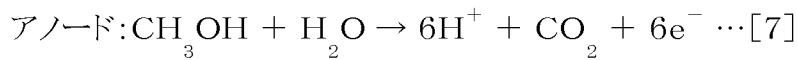
[0104] このような構成を有する第3の実施形態の直接メタノール形燃料電池システムについて、その動作を説明する。

図1において、ポンプ100からエアを供給すると、このエアはキャリアガス供給路12を通して固体状メタノール燃料カートリッジ3に流入する。

[0105] 燃料カートリッジ3内の固体状メタノールSは、その材料内部で包接現象をはじめとする分子間力でゆるやかにメタノールが拘束されているため、一気に気化することはないが、被膜の性能に応じた気化速度で徐々に気化する。このとき、あらかじめ被膜の材料及び厚さを適宜設定することにより、メタノールの気化速度を所望のものに調製しておく。そして、被膜形成固体状メタノールSの表面から徐々に気化したメタノール

ル分子は、エアと混合されて、燃料ガスとして燃料ガス流通路14から、燃料電池セル15の燃料極16に供給される。

[0106] この結果、下記の反応式により発電が行われる。



[0107] このとき、燃料極16近傍のメタノール濃度は、液体のメタノール(水溶液)を直接供給する方式に比べるとかなり希薄となるが、液体供給方式でも燃料極16のメタノールが全て反応するわけではなく、触媒活性の限界によって一部だけしか分解されない。また、メタノールが過剰であればあるほど、空気極18側にクロスオーバーするメタノール量も増える。

[0108] したがって、燃料極16におけるメタノールの濃度が高濃度であることは必ずしもメリットにならず、固体状メタノールから N_2 ガスをキャリアガスとして気化しただけの濃度のメタノールでも、液体供給方式とほぼ同等の出力が得られる。

[0109] そして、メタノールが燃料極16で分解されて減少する一方で、ポンプ100によるキャリアガスの供給を連続することで、固体状メタノールからのメタノールガスも供給されるので、上記発電反応が継続することになる。

[0110] このとき、上記反応式[7]においては、メタノールと等モルの水が必要であるが、本実施形態では空気をキャリアガスとして循環しているので、初期状態においてはメタノールの酸化反応により水が生じるので、このメタノールの酸化による水分と、元々固体高分子電解質膜17が保持していた水分とにより、反応が開始される。

[0111] なお、確実に初期発電を行うためには、あらかじめ燃料極16に水を含ませておいてもよい。

[0112] そして、メタノールと水との反応により、メタノールと等モルの二酸化炭素ガスが生じるが、この二酸化炭素ガスは、循環流路19からポンプ100に還流されて循環する。また、燃料極16で反応せずに残存したメタノール(ガス)も、循環流路19からポンプ100に還流されて循環する。これにより、被膜形成固体状メタノールSに含有されるメタノールが外部環境に拡散することがないので、メタノールの有効利用が図れ、燃料カートリッジ3の寿命を長くすることができる、という効果も奏する。さらに、キャリアガスボ

ンベ等を別途用意する必要もない。

[0113] なお、アノード反応により生じた二酸化炭素ガス等により循環経路内が所定の圧力を超えた場合には、循環流路19に設けた圧力調整弁(図示せず)から適量のキャリアガスを逃がしてやればよい。

[0114] そして、被膜形成固体状メタノールSは発電に伴い内部に含まれるメタノールが燃料電池に供給されることでメタノール含有量が少なくなるので、所定時間発電させるか、所定のレベルの出力電圧を下回るようになったら、燃料カートリッジ3ごと交換することで発電を継続することができる。

[0115] [第4の実施形態]

本発明の第4の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムについて、図面に基づいて詳細に説明する。

図7は、第4の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムを示すフロー図である。

[0116] 図7に示すように、本実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムは、燃料極に酸素が供給されないようにキャリアガス供給手段たる窒素ガス(N_2)の圧縮気体ポンペを備えたキャリアガス源1と、固体状メタノールの燃料収容部たる固体状メタノール燃料カートリッジ3と、燃料電池セル5とを備え、キャリアガス源1と固体状メタノール燃料カートリッジ3とは、キャリアガス供給路2により連通しているとともに、固体状メタノール燃料カートリッジ3と燃料電池セル5とは、燃料ガス流通路4により連通している。

[0117] このような直接メタノール形燃料電池システムにおいて、固体状メタノール燃料カートリッジ3は、図2に示すように箱型のケーシング3A内に屈曲状の流路を形成するように仕切り壁3Bを設け、内部に固体状メタノールSを充填してなる。そして、仕切り壁3Bにより仕切られた一側(図示上側)が、キャリアガス供給路2に接続しているとともに、他側(図示下側)が燃料ガス流通路4に接続することで、キャリアガスが、固体状メタノールSに十分に接触しながら通過する。

[0118] また、燃料電池セル5は、燃料極6と固体高分子電解質膜7と空気極8とからなり、燃料極6は、燃料ガス流通路4と排出ガス流路9とが連通したカバー5A内に密封さ

れている一方、空気極8は大気解放となっている。

[0119] さらに、図3に示すように、このカバー5A内には、蛇行状のセパレータ11が内蔵されており、当該セパレータ11の一端は、燃料ガス流通路4に接続されており、他端は、排出ガス流路9に連通されており、このセパレータ11に沿って燃料ガスが通過する。

[0120] 上述したような直接メタノール形燃料電池システムにおいて、キャリアガスとして本実施形態においては窒素ガス(N_2)を用いているが、これに限らず通常の空気を供給してもよい。ただし、メタノールの酸化によるホルムアルデヒド、ギ酸、ギ酸メチル等の有害物質の生成を防止するとともに、メタノールの酸化による熱の発生やメタノールの消費を防止するために、キャリアガスは、実質的に酸素を含まないものを使用するのが好ましい。したがって、空気を供給する場合には、キャリアガス供給路2に脱酸素手段を設ける等するのが好ましい。

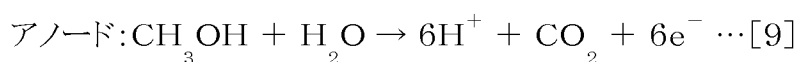
[0121] また、燃料カートリッジ3としては、上記第1の実施形態と同様のものを使用することができ、固体状メタノールSとしては、上記第1の実施形態と同様のものを使用することができる。さらに、上記第1の実施形態と同様に、燃料カートリッジ3内に固体状メタノールSとともに水含有固体材料を含有させてもよい。

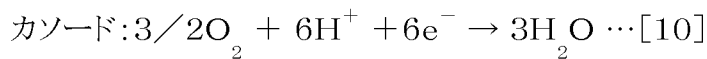
[0122] このような構成を有する第4の直接メタノール形燃料電池システムについて、その動作を説明する。

図7において、キャリアガス源1から N_2 ガスを供給すると、この N_2 ガスはキャリアガス供給路2を通過して固体状メタノール燃料カートリッジ3に流入する。

[0123] 燃料カートリッジ3内の固体状メタノールSは、その材料内部で包接現象を始めとする分子間力でゆるやかにメタノールが拘束されているため、一気に気化することはないが、徐々に気化する。そして、固体状メタノールSの表面から徐々に気化したメタノール分子は、 N_2 ガスと混合されて、燃料ガスとして燃料ガス流通路4から、燃料電池セル5の燃料極6に供給され、図3に示すようにセパレータ11を通過して燃料極6で反応する。

[0124] この結果、下記の反応式により発電が行われる。





[0125] このとき、燃料極6近傍のメタノール濃度は、液体のメタノール(水溶液)を直接供給する方式に比べるとかなり希薄となるが、液体供給方式でも燃料極6のメタノールが全て反応するわけではなく、触媒活性の限界によって一部だけしか分解されない。また、メタノールが過剰であればあるほど、空気極8側にクロスオーバーするメタノール量も増える。

[0126] したがって、燃料極6におけるメタノールの濃度が高濃度であることは必ずしもメリットにならず、固体状メタノールから N_2 ガスをキャリアガスとして気化しただけの濃度のメタノールでも、液体供給方式とほぼ同等の出力が得られる。

[0127] そして、メタノールが燃料極6で分解されて減少する一方で、キャリアガス源1からの N_2 ガスの供給を連続することで、固体状メタノールからのメタノールガスも供給されるので、上記発電反応が継続することになる。

[0128] このとき上記反応式[9]においては、メタノールと等モルの水が必要であり、キャリアガス中の湿気が少なく、カソードの反応で生じる水分だけでは、水分が不足するおそれがある場合には、前述した水含有固体材料を併用するのが好ましい。これにより水含有固体材料から水分が気化してメタノールとともにキャリアガスとともに燃料極6に供給されることになる。ただし、確実に初期発電を行うためには、あらかじめ燃料極6に水を含ませておいてもよい。

[0129] そして、メタノールと水との反応により、メタノールと等モルの二酸化炭素ガスが生じるが、この二酸化炭素ガスは、排出ガス流路9から外部環境に放出される。

[0130] そして、固体状メタノールは、発電に伴い内部に含まれるメタノールが燃料極6に供給されることでメタノール含有量が少なくなるので、所定時間発電させるか、所定のレベルの出力電圧を下回るようになったら、燃料カートリッジ3を交換することで発電を継続することができる。

[0131] [第5の実施形態]

本発明の第5の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムは、キャリアガス供給路2(1)又は燃料ガス流通路4(2)に接続された空気導入手段たるエアポンプ10A又はエアポンプ10Bを備える以外は、上記第4の実施形態と同様の構成を有す

るものであり、上記第4の実施形態と同様の構成については同一の符号を付することにより、その詳細な説明を省略する。

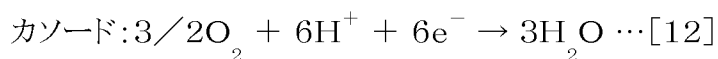
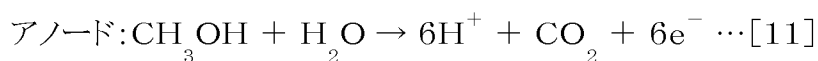
[0132] 図8に示すように、第5の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムは、キャリアガス供給路2(1)又は燃料ガス流通路4(2)に接続された空気導入手段たるエアポンプ10A又はエアポンプ10Bを備える。このエアポンプ10A、10Bは、燃料電池セル5の出力センサを備えた制御手段(図示せず)に接続されていて、常時は停止しているが、燃料電池セル5の出力が所定の値以下になったら、所定量の空気を供給するように制御されている。

[0133] このような構成を有する第5の実施形態の直接メタノール形燃料電池システムについて、その動作を説明する。

図8において、キャリアガス源1から N_2 ガスを供給すると、この N_2 ガスはキャリアガス供給路2を通して固体状メタノール燃料カートリッジ3に流入する。

[0134] 燃料カートリッジ3内の固体状メタノールSは、その材料内部で包接現象をはじめとする分子間力でゆるやかにメタノールが拘束されているため、一気に気化することはないが、徐々に気化する。そして、固体状メタノールSの表面から徐々に気化したメタノール分子は、 N_2 ガスと混合されて、燃料ガスとして燃料ガス流通路4から、燃料電池セル5の燃料極6に供給される。

[0135] この結果、下記の反応式により発電が行われる。



[0136] このとき、燃料極6近傍のメタノール濃度は、液体のメタノール(水溶液)を直接供給する方式に比べるとかなり希薄となるが、液体供給方式でも燃料極6のメタノールが全て反応するわけではなく、触媒活性の限界によって一部だけしか分解されない。また、メタノールが過剰であればあるほど、空気極8側にクロスオーバーするメタノール量も増える。

[0137] したがって、燃料極6におけるメタノールの濃度が高濃度であることは必ずしもメリットにならず、固体状メタノールから N_2 ガスをキャリアガスとして気化しただけの濃度のメタノールでも、液体供給方式とほぼ同等の出力が得られる。

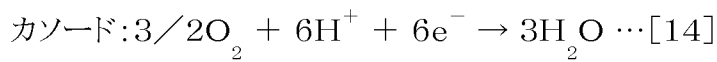
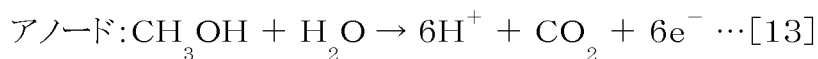
- [0138] そして、メタノールが燃料極6で分解されて減少する一方で、キャリアガス源1からの N_2 ガスの供給を連続することで、固体状メタノールからのメタノールガスも供給されるので、上記発電反応が継続することになる。
- [0139] このとき上記反応式[11]においては、メタノールと等モルの水が必要であり、キャリアガス中の湿気が少なく、カソードの反応で生じる水分だけでは、アノードでの反応に必要な水分の供給ができず、さらに固体高分子電解質膜7の電気伝導性が低下するため、燃料電池セル5の出力が低下するおそれがある。
- [0140] そこで、燃料電池セル5の出力が所定の値を下回ったら、制御装置(図示せず)によりエアポンプ10A又はエアポンプ10Bを起動して、所定量の空気を供給する。
- [0141] この空気中の酸素によりメタノールが酸化されて水が生成し、この水が燃料ガスとともに燃料極6に供給されるので、システム内に液体としての水を存在させなくてもMEAの湿潤及び燃料極6での反応に必要な水分を供給することができるので、水分の不足によりDMFCの出力の低下が生じない。
- [0142] なお、確実に初期発電を行うためには、あらかじめ燃料極6に水を含ませておいてもよい。そして、メタノールと水との反応により、メタノールと等モルの二酸化炭素ガスが生じるが、この二酸化炭素ガスは、排出ガス流路9から外部環境に放出される。
- [0143] そして、固体状メタノールは、発電に伴い内部に含まれるメタノールが燃料電池に供給されることでメタノール含有量が少なくなるので、所定時間発電させるか、所定のレベルの出力電圧を下回るようになったら、燃料カートリッジ3ごとと交換することで発電を継続することができる。
- [0144] [第6の実施形態]
- 本発明の第6の実施形態に係る直接メタノール形燃料電池システムは、固体状メタノールの表面に被膜が形成されている以外は、上記第4の実施形態と同様の構成を有するものであり、上記第4の実施形態と同様の構成については同一の符号を付することにより、その詳細な説明を省略する。
- [0145] 第6の実施形態において、固体状メタノール燃料カートリッジ3としては、上記第3の実施形態と同様のものを使用することができ、また、被膜形成固体状メタノールとしても、上記第3の実施形態と同様のものを使用することができる。

[0146] このような構成を有する第6の実施形態の直接メタノール形燃料電池システムについて、その動作を説明する。

図7において、キャリアガス源1から N_2 ガスを供給すると、この N_2 ガスはキャリアガス供給路2を通して固体状メタノール燃料カートリッジ3に流入する。

[0147] 燃料カートリッジ3内の被膜形成固体状メタノールSは、その材料内部で包接現象をはじめとする分子間力でゆるやかにメタノールが拘束されているため、一気に気化することはないが、被膜の性能に応じた気化速度で徐々に気化する。このとき、あらかじめ被膜の材料及び厚さを適宜設定することにより、メタノールの気化速度を所望のものに調製しておく。被膜形成固体状メタノールSの表面から徐々に気化したメタノール分子は、 N_2 ガスと混合されて、燃料ガスとして燃料ガス流通路4から、燃料電池セル5の燃料極6に供給される。

[0148] この結果、下記の反応式により発電が行われる。



[0149] このとき、燃料極6近傍のメタノール濃度は、液体のメタノール(水溶液)を直接供給する方式に比べるとかなり希薄となるが、液体供給方式でも燃料極6のメタノールが全て反応するわけではなく、触媒活性の限界によって一部だけしか分解されない。また、メタノールが過剰であればあるほど、空気極8側にクロスオーバーするメタノール量も増える。

[0150] したがって、燃料極6におけるメタノールの濃度が高濃度であることは必ずしもメリットにならず、固体状メタノールから N_2 ガスをキャリアガスとして気化しただけの濃度のメタノールでも、液体供給方式とほぼ同等の出力が得られる。

[0151] そして、メタノールが燃料極6で分解されて減少する一方で、キャリアガス源1からの N_2 ガスの供給を連続することで、被膜形成固体状メタノールSからのメタノールガスも供給されるので、上記発電反応が継続することになる。

[0152] なお、確実に初期発電を行うためには、あらかじめ燃料極6に水を含ませておいてもよい。そして、メタノールと水との反応により、メタノールと等モルの二酸化炭素ガスが生じるが、この二酸化炭素ガスは、排出ガス流路9から外部環境に放出される。

- [0153] そして、被膜形成固体状メタノールSは発電に伴い内部に含まれるメタノールが燃料電池に供給されることでメタノール含有量が少なくなるので、所定時間発電させるか、所定のレベルの出力電圧を下回るようになったら、燃料カートリッジ3ごと交換することで発電を継続することができる。
- [0154] なお、上記反応式[13]においては、メタノールと等モルの水が必要であるが、本実施形態においては、水を必須要件とはしない。これは以下のような理由によると考えられる。
- [0155] すなわち、発電開始時には元々固体高分子電解質膜7が保持していた水分を燃料極6で利用することで反応が開始され、反応が進むに連れて反応式[14]で示すように空気極8で生成する水が固体高分子電解質膜7を逆浸透し、燃料極6に供給されるためである。ただし、確実に初期発電を行うためには、あらかじめ燃料極6に水を含ませておいてもよい。
- [0156] 以上、本発明について実施形態に基づき説明してきたが、本発明は上記実施形態に限定されることなく、種々の変形実施が可能である。
- [0157] 例えば、上述した実施形態においては、燃料極6のセパレータ11を図3に示すように蛇行状としたが、このようなセパレータ11では、上流(燃料ガス流通路4)側から下流(排出ガス流路9)側に向けて、燃料極6での反応に伴い燃料ガス中のメタノールガスの濃度が低下するので、ネルンストロスにより起電力が低下する。そこで、分岐状、すなわち図4に示すように並列にセパレータ11Aを形成したり、図5に示すようにグリッド状にセパレータ11Bを形成したりすることにより、セパレータ11の上流から下流に向けての燃料ガス中のメタノールガスの濃度差を低減し、起電力の低下を抑制するようにするのが好ましい。なお、セパレータ11は、これに限らず放射状に形成する等種々の分岐状とすることができる。
- [0158] また、上述した実施形態においては、キャリアガス供給手段を窒素ガス(N_2)の圧縮気体ポンプとしたが、これに限らず、エアポンプ、ブロア等の送風手段や、加熱によりガスを発生する物質等をキャリアガス供給手段として用いてもよい。
- [0159] さらに、固体状メタノールと、水含有固体材料とを併用する場合、上述した実施形態のように燃料カートリッジ3に固体状メタノールと水含有固体材料とを混合する必要

はなく、固体状メタノールの燃料カートリッジ3とは別に水含有固体材料のカートリッジ(補水容器)を燃料カートリッジ3と、燃料電池セル5との間、すなわち燃料ガス流路4に設けてもよい。

[0160] 第2の実施形態又は第5の実施形態において、例えば、エアポンプ10A又は10B、あるいはエアポンプ20A、20B又は20Cは、出力センサの出力値に基づき制御装置により制御されているが、このような制御を行わなくても所定時間ごとに間欠的に所定量の空気を供給してもよいし、連続的に又は断続的に少量の空気を供給しつづけてもよい。

[0161] 第3の実施形態及び第6の実施形態において、例えば、被膜形成固体状メタノールSは、純度100%のメタノールを固体状としたものでなくてもよく、メタノールに水を添加して所望の濃度のメタノール溶液としてこれを固体状としたものを用いてもよい。さらには、被膜形成固体状メタノールと、同様の方法により固体状とした水(被膜形成固体状水)とを併用してもよい。

[0162] 上述したような本発明の直接メタノール形燃料電池システムは、システム内部に液体を有さず、コンパクト化が図れ、固体状メタノールが所定量のメタノールを有する限り、出力低下等がないので、小型化が要求される携帯用電子機器の電源として特に好適である。

実施例

[0163] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、何ら以下の実施例に限定されるものではない。

[0164] [実施例1]

[燃料電池セル]

試験用の燃料電池セルとして以下の仕様のものを使用した。

MEA: ケミックス社製DMFC用MEA

- 電解質膜; Nafion117(デュポン社製, 膜厚50 μ m)
- アノード(燃料極)触媒; Pt-Ru/C
- カソード(空気極)触媒; Pt/C
- 有効膜面積: 40×40mm

集電材料:SUSメッシュ(Auメッキ)

燃料極:密閉構造

空気極:解放構造

[0165] [被膜形成固体状メタノールの作製]

メタケイ酸アルミン酸マグネシウムの粉末(100g)にヒドロキシプロピルセルロース(2g)とメタノール(300g)を配合後、造粒装置にて直径約3mmの球形粒子に造粒して、固体状メタノール粒子を得た。

[0166] この固体状メタノール粒子をコーティング装置に導入後、被膜形成材料であるエチルセルロースの0.5%メタノール水溶液を10mL/minの流量で5分間吹き付けつつ乾燥させ、表面に厚さ約30 μ mのエチルセルロースの被膜を形成し、被膜形成固体状メタノール粒子を作製した。この被膜形成固体状メタノール粒子のメタノール含有率は約65%であった。

[0167] [直接メタノール形燃料電池システム]

この被膜形成固体状メタノール粒子を寸法が40×40×10(mm)の図2に示すカートリッジ3に5g充填し、図7に示すシステムに装着してシステムを作製した。この際、燃料電池セル5の燃料極6として、あらかじめ純水を張って湿潤させておき、試験前に純水を除去し、窒素ガス流で水滴を除去したものを使用した。なお、キャリアガスであるN₂ガスは80mL/minの流量とし、燃料極6のセパレータ11は、図3に示す形状とした。

[0168] [実施例2]

実施例1において被膜形成固体状メタノールを、メタノール水溶液(濃度70質量%)を用いて作製し、メタノール含有率40%、水含有率20%とした以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(実施例2)を作製した。

[0169] [実施例3]

実施例1において被膜形成固体状メタノール3gと、被膜形成固体状メタノールと同様にして製造した水含有固形材料(水含有ノイシリン、含水率75%)2gとを併用して燃料カートリッジ3に充填した以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(実施例3)を作製した。

[0170] 〔実施例4〕

実施例1において、燃料電池セル5の燃料極6のセパレータ11として、図4に示すものを用いた以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(実施例4)を製作した。

[0171] 〔実施例5〕

実施例1において、燃料電池セル5の燃料極6のセパレータ11として、図5に示すものを用いた以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(実施例5)を製作した。

[0172] 〔実施例6〕

〔直接メタノール形燃料電池システム〕

実施例1と同様にして製造した被膜形成固体状メタノール粒子を寸法が $40 \times 40 \times 10$ (mm)の図2に示すカートリッジ3に5g充填し、図8に示すシステムに装着してシステムを作製した。なお、燃料電池セルは、実施例1と同様のものを使用した。この際、燃料電池セル5の燃料極6として、あらかじめ純水を張って湿潤させておき、試験前に純水を除去し、窒素ガス流で水滴を除去したものを使用した。なお、キャリアガスである N_2 ガスの流量は $80\text{mL}/\text{min}$ とし、4分ごとに20mLの空気を燃料ガス流通路4からエアポンプにより供給した。

[0173] 〔実施例7〕

〔直接メタノール形燃料電池システム〕

実施例1と同様にして製造した被膜形成固体状メタノール粒子を寸法が $40 \times 40 \times 10$ (mm)の図2に示すカートリッジ3に5g充填し、図7に示すシステムに装着してシステムを作製した。なお、燃料電池セルは、実施例1と同様のものを使用した。この際、燃料電池セル5の燃料極6として、あらかじめ純水を張って湿潤させておき、試験前に純水を除去し、窒素ガス流で水滴を除去したものを使用した。

[0174] 〔実施例8〕

〔直接メタノール形燃料電池システム〕

実施例1と同様にして製造した被膜形成固体状メタノール粒子を寸法が $40 \times 40 \times 10$ (mm)の図2に示すカートリッジ3に5g充填し、図1に示すシステムに装着してシス

テムを作製した。なお、燃料電池セルは、実施例1と同様のものを使用した。この際、燃料電池セル15の燃料極16として、あらかじめ純水を張って湿潤させておき、試験前に純水を除去し、窒素ガス流で水滴を除去したものを使用した。なお、キャリアガスは80mL/minの流量とし、燃料極16のセパレータ11は、図3に示す形状とした。

[0175] 〔実施例9〕

実施例8において、メタノール水溶液(濃度70質量%)を用いて被膜形成固体状メタノールを作製し、メタノール含有率40%、水含有率20%とした以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(実施例9)を作製した。

[0176] 〔実施例10〕

実施例8において被膜形成固体状メタノール3gと、被膜形成固体状メタノールと同様にして製造した水含有固形材料(水含有ノイシリン、含水率75%)2gとを併用して燃料カートリッジ3に充填した以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(実施例10)を作製した。

[0177] 〔実施例11〕

実施例8において、燃料電池セル15の燃料極16のセパレータ11として、図4に示すものを用いた以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(実施例11)を作製した。

[0178] 〔実施例12〕

実施例8において、燃料電池セル15の燃料極16のセパレータ11として、図5に示すものを用いた以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(実施例12)を作製した。

[0179] 〔実施例13〕

実施例1と同様にして製造した被膜形成固体状メタノールを、寸法が40×40×10(mm)の図2に示すカートリッジ3に5g充填し、図6に示すシステムに装着してシステムを作製した。なお、燃料電池セルは、実施例1と同様のものを使用した。この際、燃料電池セル15の燃料極16として、あらかじめ純水を張って湿潤させておき、試験前に純水を除去し、窒素ガス流で水滴を除去したものを使用した。なお、キャリアガスである空気は80mL/minで循環させ、4分ごとに20mLの空気を燃料ガス流通

路14からエアポンプにより供給した。

[0180] 〔実施例14〕

実施例1と同様にして製造した被膜形成固体状メタノールを寸法が40×40×10(mm)の図2に示すカートリッジ3に5g充填し、図1に示すシステムに装着してシステムを作製した。なお、燃料電池セルは、実施例1と同様のものを使用した。この際、燃料電池セル15の燃料極16として、あらかじめ純水を張って湿潤させておき、試験前に純水を除去し、窒素ガス流で水滴を除去したものを使用した。

[0181] 〔比較例1〕

実施例1において、キャリアガスを用いずに、3%メタノール水溶液を燃料電池セル5の燃料極6に供給した以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(比較例1)を作製した。

[0182] 〔比較例2〕

実施例6において、キャリアガスを用いずに、3%メタノール水溶液を燃料電池セル5の燃料極6に供給した以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(比較例2)を作製した。

[0183] 〔比較例3〕

実施例7において、3%メタノール水溶液を燃料電池セル5の燃料極6に供給した以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(比較例3)を作製した。

[0184] 〔比較例4〕

実施例8において、キャリアガスを用いずに、3%メタノール水溶液を燃料電池セル15の燃料極16に供給した以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(比較例4)を作製した。

[0185] 〔参考例1〕

実施例6において、ポンプを設けず空気を混入しない構成とした以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(参考例)を作製した。

[0186] 〔参考例2〕

実施例7において、被膜を形成することなく、固体状メタノール粒子をそのまま充填した以外は同様にして、直接メタノール形燃料電池システム(参考例2)を作製した。

[0187] [発電試験]

実施例1～14、比較例1～4及び参考例1～2の直接メタノール形燃料電池システムに対し、電子負荷装置により電流を流し、燃料電池セルの特性を測定した。実施例1及び比較例1における負荷電流密度(mA/cm^2 、負荷電流をMEAの有効膜面積で除した値)を横軸に、セルの出力密度(mW/cm^2 、負荷電流密度と燃料極－空気極間の電圧値(V)との積)を縦軸としたグラフを図9に示す。

[0188] 図9から明らかなとおり、実施例1の直接メタノール形燃料電池システムでは、測定中のセル電圧は安定しており、最高出力は約 $7\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。さらに、その状態で2時間運転した際にも出力の低下はほとんどなかった。

[0189] これに対し、メタノール水溶液を供給した比較例1の直接メタノール形燃料電池システムでは、測定中のセル電圧は安定していたが、最高出力は約 $6.5\text{mW}/\text{cm}^2$ と低く、その状態で1時間運転した際にも出力の低下が認められた。これは、二酸化炭素ガスにより燃料極6での反応性の低下に一因があるものと考えられる。

[0190] 実施例2の直接メタノール形燃料電池システムに対し、実施例1と同様の発電試験を行い、燃料電池セルの特性を測定したところ、実施例1よりも経時安定性が良好であった。これはメタノールとともに水分も同時に燃料極6に供給されるためであると考えられる。

[0191] 実施例3の直接メタノール形燃料電池システムに対し、実施例1と同様の発電試験を行い、燃料電池セルの特性を測定したところ、実施例1よりも経時安定性が良好であった。これはメタノールとともに水分も同時に燃料極6に供給されるためであると考えられる。

[0192] 実施例4の直接メタノール形燃料電池システムに対し、実施例1と同様の発電試験を行い、燃料電池セルの特性を測定したところ、実施例1よりも長時間出力の低下がなかった。これはネルンストロスが改善されたためであると考えられる。

[0193] 実施例5の直接メタノール形燃料電池システムに対し、実施例1と同様の発電試験を行い、燃料電池セルの特性を測定したところ、実施例1よりも長時間出力の低下がなかった。これはネルンストロスが改善されたためであると考えられる。

[0194] 実施例6の直接メタノール形燃料電池システムでは、測定中のセル電圧は安定して

おり、最高出力は約 $16\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。さらに、その状態で2時間運転した際にも出力の低下はほとんどなかった。

[0195] これに対し、メタノール水溶液を供給した比較例2の直接メタノール形燃料電池システムでは、測定中のセル電圧は安定していたが、最高出力は約 $14\text{mW}/\text{cm}^2$ と低く、その状態で1時間運転した際には出力の低下が認められた。これは、二酸化炭素ガスにより燃料極6での反応性の低下に一因があるものと考えられる。

[0196] また、定期的に空気を供給しなかった参考例1の直接メタノール形燃料電池システムでは、測定中のセル電圧は安定しており、最高出力は約 $16\text{mW}/\text{cm}^2$ と高かったが、その状態で1時間運転した際には出力の低下が認められた。これは、水分の不足に一因があるものと考えられる。

[0197] 実施例13の直接メタノール形燃料電池システムに対し、実施例6と同様の発電試験を行い、燃料電池セルの特性を測定したところ、実施例6と同等の結果が得られた。

[0198] 実施例7、実施例14、比較例3及び参考例2の直接メタノール形燃料電池システムに対し、電子負荷装置により電流を流し、燃料電池セルの特性、すなわち、最高出力時のセル電圧(V)、最高出力時の負荷電流密度(mA/cm^2)、最高出力(mW/cm^2)及び燃料電池セル温度($^{\circ}\text{C}$)を測定した結果を、表1に示す。

[0199] [表1]

	最高出力時の セル電圧(V)	最高出力時の 負荷電流密度(mA/cm^2)	最高出力 (mW/cm^2)	燃料電池 セル温度($^{\circ}\text{C}$)
実施例7	0.249	70	17.43	34.6
実施例14	0.259	70	18.13	34.9
参考例2	0.235	50	11.75	44.6
比較例3	0.231	60	13.86	29.9

[0200] 表1から明らかなとおり、実施例7の燃料電池システムは、最高出力は $17.43\text{mW}/\text{cm}^2$ で燃料電池セル温度は 34.6°C であり、実施例14の燃料電池システムは、最高出力は $18.13\text{mW}/\text{cm}^2$ で燃料電池セル温度は 34.9°C であった。これに対し、参考例2の燃料電池システムは、最高出力は $11.75\text{mW}/\text{cm}^2$ であったが、燃料電池セル温度は 44.6°C と高かった。この燃料電池セルの発熱の原因は、高濃度のメタノール蒸気が供給されたためにメタノールのクロスオーバーが起こり、空気極の酸

化反応により発熱してしまったものと考えられる。

[0201] さらに比較例3の燃料電池システムは、最高出力は $13.86\text{mW}/\text{cm}^2$ で燃料電池セル温度は 29.9°C であった。この各実施例と比較例3との間の最高出力の差は、各実施例の燃料電池システムにおいて、メタノールを気体として供給しているためと考えられる。

[0202] 実施例8及び比較例4における負荷電流密度(mA/cm^2 、負荷電流をMEAの有効膜面積で除した値)を横軸とし、セルの出力密度(mW/cm^2 、負荷電流密度と燃料極－空気極間の電圧値(V)との積)を縦軸としたグラフを図10に示す。

[0203] 図10から明らかなとおり、実施例8の直接メタノール形燃料電池システムでは、測定中のセル電圧は安定しており、最高出力は約 $7\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。さらに、その状態でキャリアガスを循環させながら2時間運転した際にも出力の低下はほとんどなかった。

[0204] これに対し、メタノール水溶液を供給した比較例4の直接メタノール形燃料電池システムでは、測定中のセル電圧は安定していたが、最高出力は約 $6.5\text{mW}/\text{cm}^2$ と低く、その状態で1時間運転した際にも出力の低下が認められた。これは、二酸化炭素ガスにより燃料極16での反応性の低下に一因があるものと考えられる。

[0205] 実施例9の直接メタノール形燃料電池システムに対し、実施例8と同様の発電試験を行い、燃料電池セルの特性を測定したところ、実施例8よりも経時安定性が良好であった。これはメタノールとともに水分も同時に燃料極16に供給されるためであると考えられる。

[0206] 実施例10の直接メタノール形燃料電池システムに対し、実施例8と同様の発電試験を行い、燃料電池セルの特性を測定したところ、実施例8よりも経時安定性が良好であった。これはメタノールとともに水分も同時に燃料極16に供給されるためであると考えられる。

[0207] 実施例11の直接メタノール形燃料電池システムに対し、実施例8と同様の発電試験を行い、燃料電池セルの特性を測定したところ、実施例8よりも長時間出力の低下がなかった。これはネルンストロスが改善されたためであると考えられる。

[0208] 実施例12の直接メタノール形燃料電池システムに対し、実施例8と同様の発電試

験を行い、燃料電池セルの特性を測定したところ、実施例8よりも長時間出力の低下がなかった。これはネルンストロスが改善されたためであると考えられる。

請求の範囲

- [1] メタノールを固体化した固体状メタノールを収容する燃料収容部と、
燃料電池セルと、
キャリアガス循環手段と
を備え、
前記燃料収容部には、前記キャリアガス循環手段に連通したキャリアガス供給路と、
前記燃料電池セルの燃料極側に連通した燃料ガス流通路とが設けられており、
前記燃料電池セルには、前記燃料極側に連通して前記キャリアガス循環手段に連
通した循環流路が設けられており、
前記キャリアガス循環手段からキャリアガス供給路を経て燃料収容部にキャリアガス
を供給すると、前記固体状メタノールから気化したメタノールを含む燃料ガスが、前記
燃料電池セルの燃料極に供給された後、前記循環流路から前記キャリアガス循環手
段に還流することを特徴とする直接メタノール形燃料電池システム。
- [2] 制御可能な空気導入手段が、前記キャリアガス供給路、前記燃料ガス流通路又は
前記循環流路に設けられていることを特徴とする請求項1に記載の直接メタノール形
燃料電池システム。
- [3] 前記固体状メタノールの表面に被膜を形成したことを特徴とする請求項1に記載の
直接メタノール形燃料電池システム。
- [4] メタノールを固体化した固体状メタノールを収容する燃料収容部と、
燃料電池セルと、
キャリアガス供給手段と
を備え、
前記燃料収容部には、前記キャリアガス供給手段に連通したキャリアガス供給路と、
前記燃料電池セルの燃料極側に連通した燃料ガス流通路とが設けられており、
前記燃料電池セルには、前記燃料極側に連通して排出ガス流路が設けられており
、
前記燃料収容部にキャリアガスを供給すると、前記固体状メタノールから気化したメ
タノールを含む燃料ガスが、前記燃料電池セルの燃料極に供給された後、前記排出

ガス流路から排出されることを特徴とする直接メタノール形燃料電池システム。

- [5] メタノールを固体化した固体状メタノールを収容する燃料収容部と、
燃料電池セルと、
キャリアガスの流通により前記固体状メタノールから気化させたメタノールを含む燃料ガスを燃料電池セルに供給する燃料ガス供給手段と
を備え、
前記燃料ガス供給手段に制御可能な空気導入手段を設けたことを特徴とする直接メタノール形燃料電池システム。
- [6] 前記燃料ガス供給手段が、キャリアガス供給手段と、前記燃料収容部に設けられた前記キャリアガス供給手段に連通したキャリアガス供給路と、前記燃料電池セルの燃料極側に連通した燃料ガス流通路とからなり、
前記燃料電池セルには、前記燃料極側に連通して排出ガス流路が設けられており、
前記制御可能な空気導入手段を前記キャリアガス供給路又は前記燃料ガス流通路に設け、
前記燃料収容部にキャリアガスを供給すると、前記固体状メタノールから気化したメタノールを含む燃料ガスが、前記燃料電池セルの燃料極に供給された後、前記排出ガス流路から排出されることを特徴とする請求項5に記載の直接メタノール形燃料電池システム。
- [7] メタノールを固体化した固体状メタノールを収容する燃料収容部と、
燃料電池セルと、
キャリアガスの流通により前記固体状メタノールから気化させたメタノールを含む燃料ガスを前記燃料電池セルに供給する燃料ガス供給手段と
を備え、
前記固体状メタノールの表面に被膜を形成したことを特徴とする直接メタノール形燃料電池システム。
- [8] 前記燃料収容部には、前記キャリアガス供給手段に連通したキャリアガス供給路と、前記燃料電池セルの燃料極側に連通した燃料ガス流通路とが設けられており、

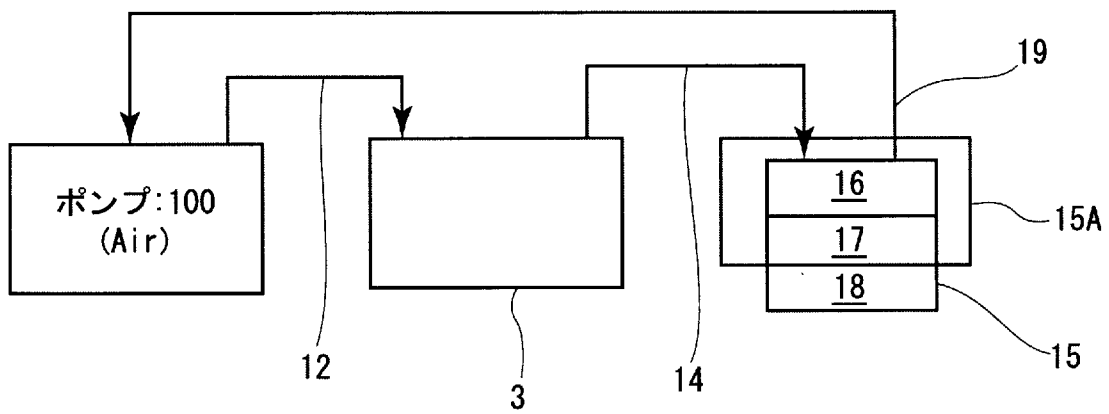
前記燃料電池セルには、前記燃料極側に連通して排出ガス流路が設けられており、

前記燃料収容部にキャリアガスを供給すると、被膜を形成した前記固体状メタノールから気化したメタノールを含む燃料ガスが、前記燃料電池セルの燃料極に供給された後、前記排出ガス流路から排出されることを特徴とする請求項7に直接メタノール形燃料電池システム。

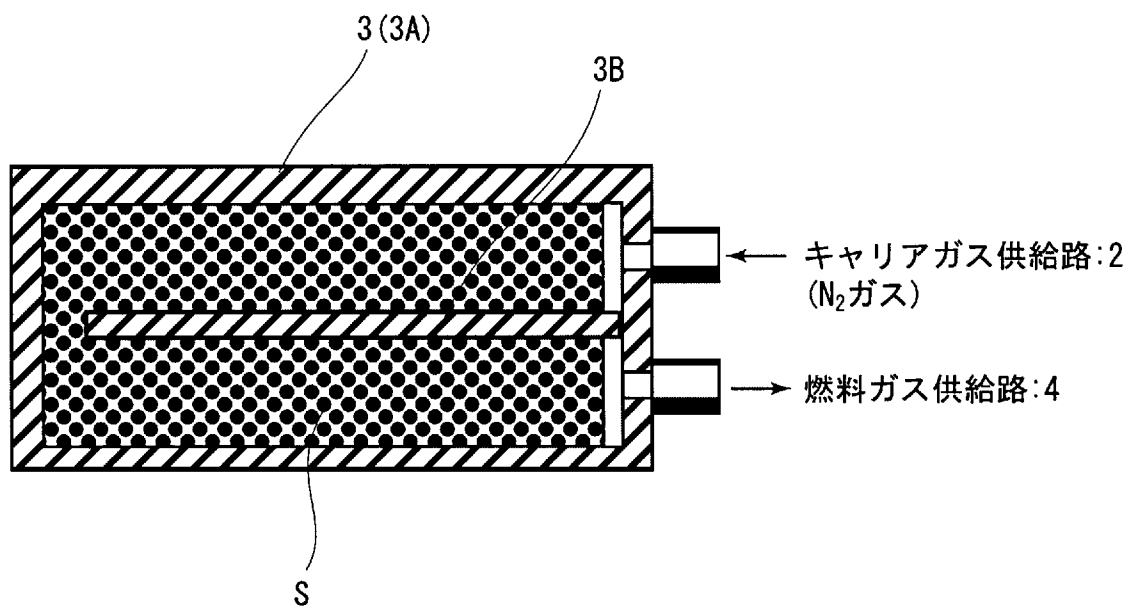
- [9] 前記キャリアガス供給手段が、送風手段であることを特徴とする請求項4～8のいずれかに記載の直接メタノール形燃料電池システム。
- [10] 前記キャリアガス供給手段が、圧縮気体ポンプであることを特徴とする請求項4～8のいずれかに記載の直接メタノール形燃料電池システム。
- [11] 前記キャリアガス供給手段が、加熱装置と、加熱によりガスを発生する物質とを有することを特徴とする請求項4～8のいずれかに記載の直接メタノール形燃料電池システム。
- [12] 前記燃料収容部が、着脱可能なカートリッジであることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の直接メタノール形燃料電池システム。
- [13] 前記燃料電池セルの燃料極に供給されるキャリアガスが、実質的に酸素を含まないことを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の直接メタノール形燃料電池システム。
- [14] 前記固体状メタノールが、メタノール水溶液を固体化したものであることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の直接メタノール形燃料電池システム。
- [15] 前記燃料収容部が、前記固体状メタノールとともに水含有固体材料を含有することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の直接メタノール形燃料電池システム。
- [16] 前記燃料収容部と前記燃料電池セルとの間に、水含有固体材料を含有する補水容器を備えることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の直接メタノール形燃料電池システム。
- [17] 前記燃料ガス流通路が、前記燃料極において分岐状に形成されていることを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の直接メタノール形燃料電池システム。

- [18] 請求項1～17のいずれかに記載の直接メタノール形燃料電池システムを備えることを特徴とする携帯用電子機器。

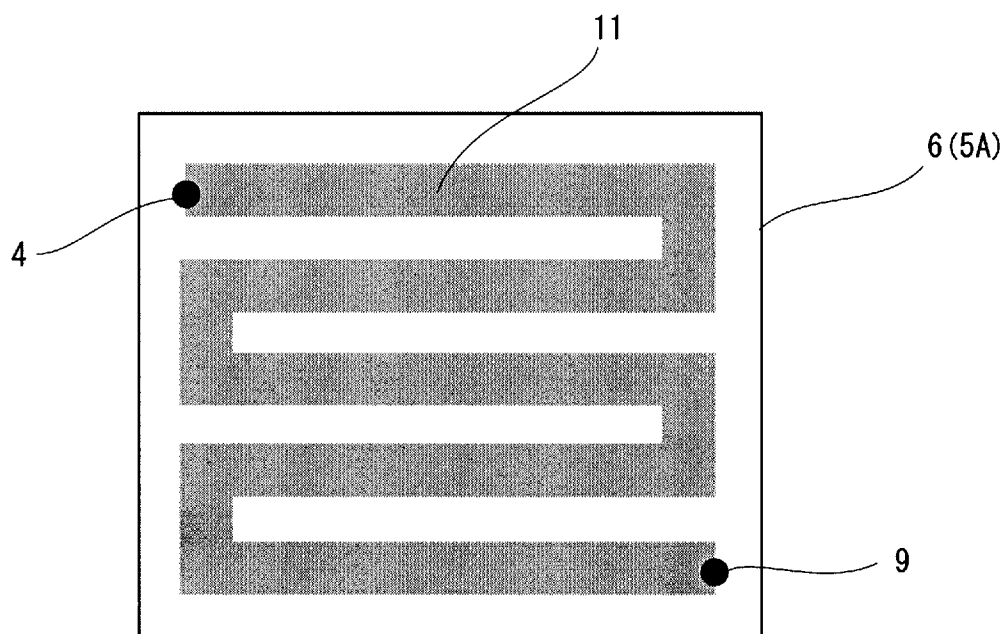
[図1]



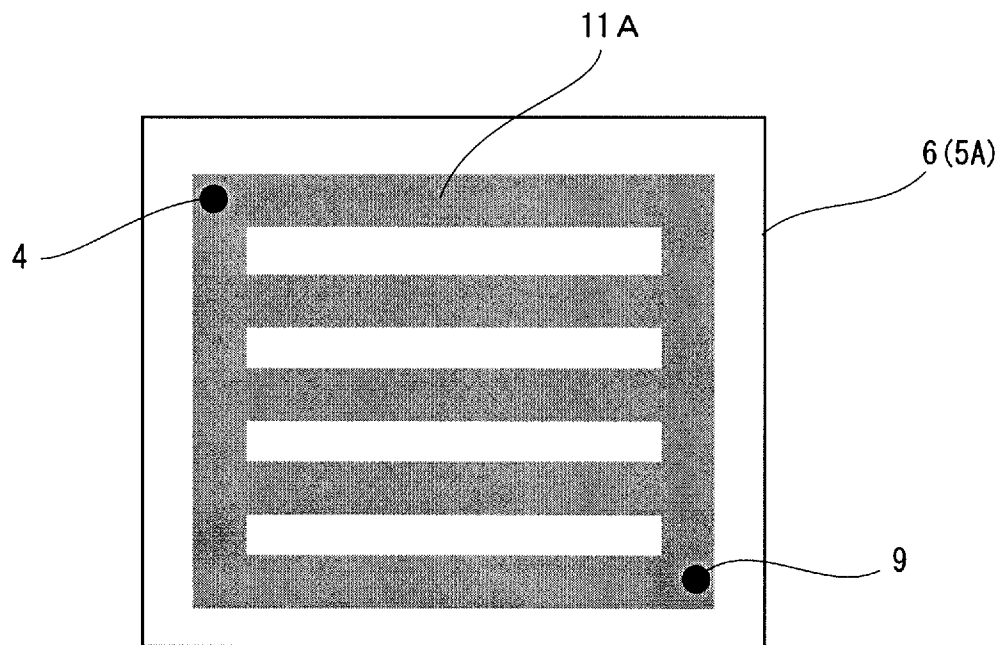
[図2]



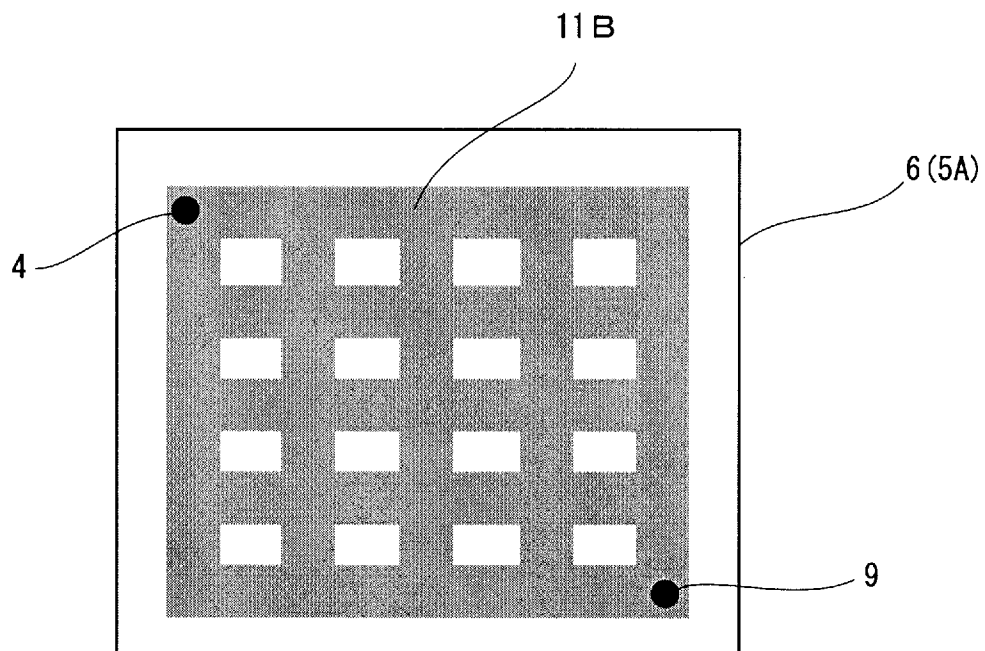
[図3]



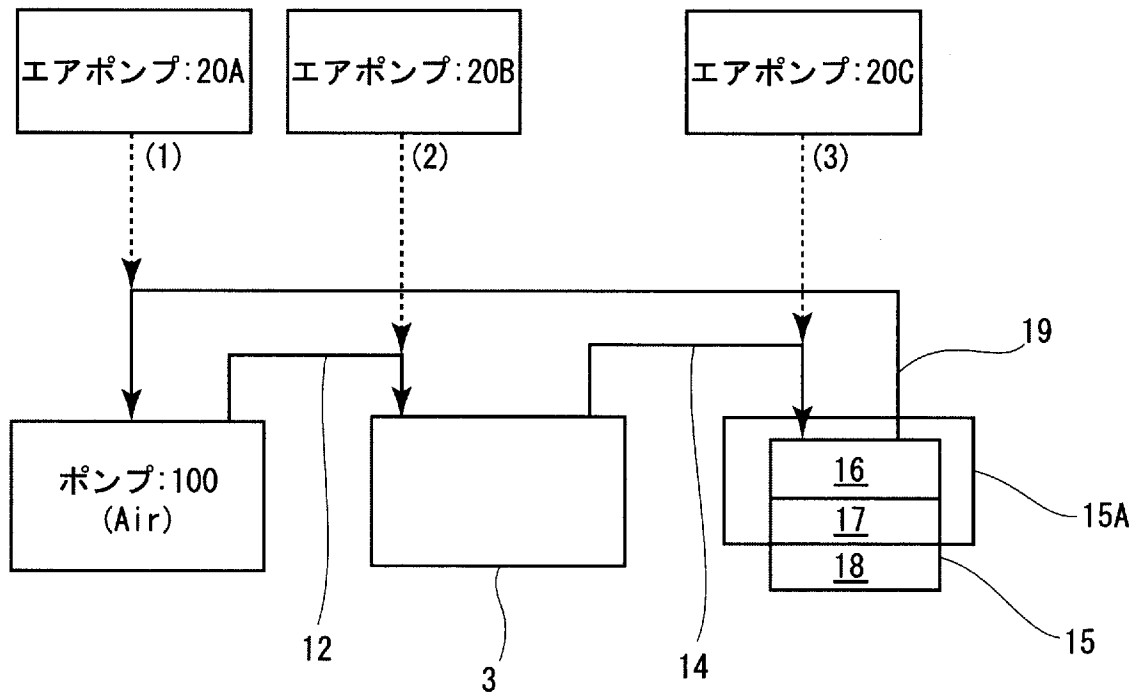
[図4]



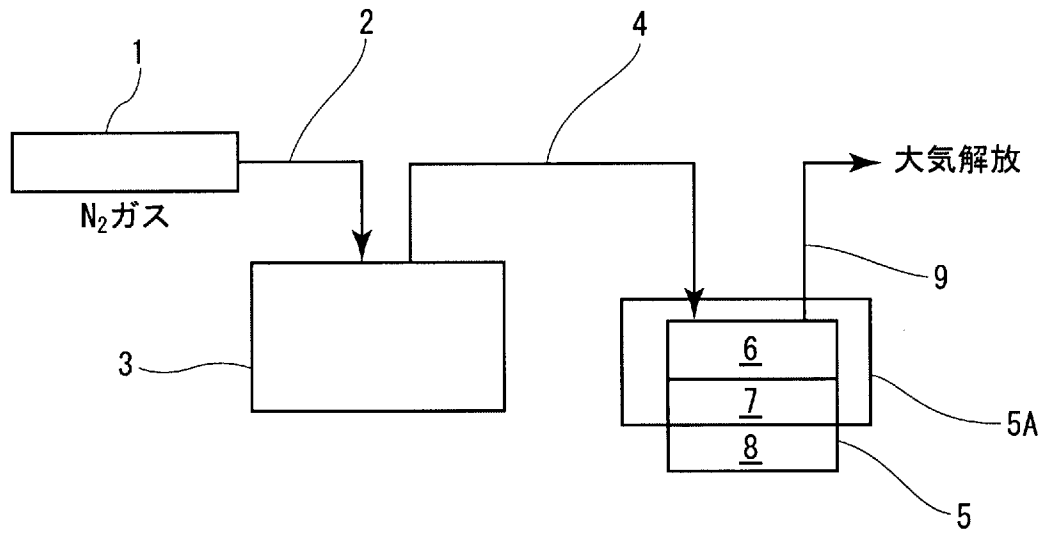
[図5]



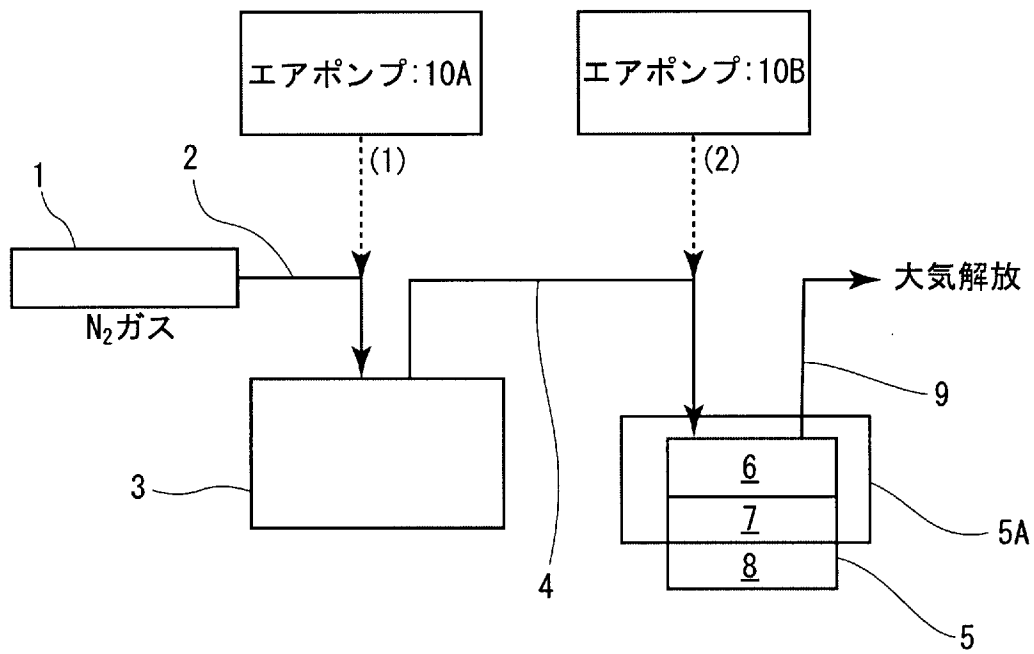
[図6]



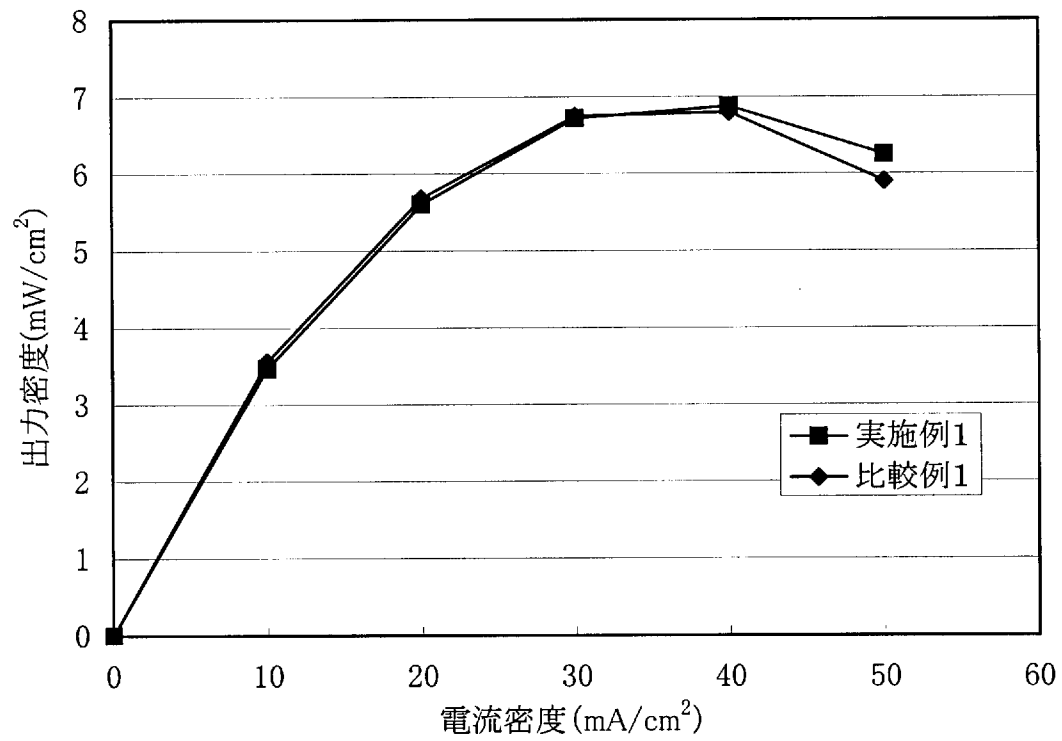
[図7]



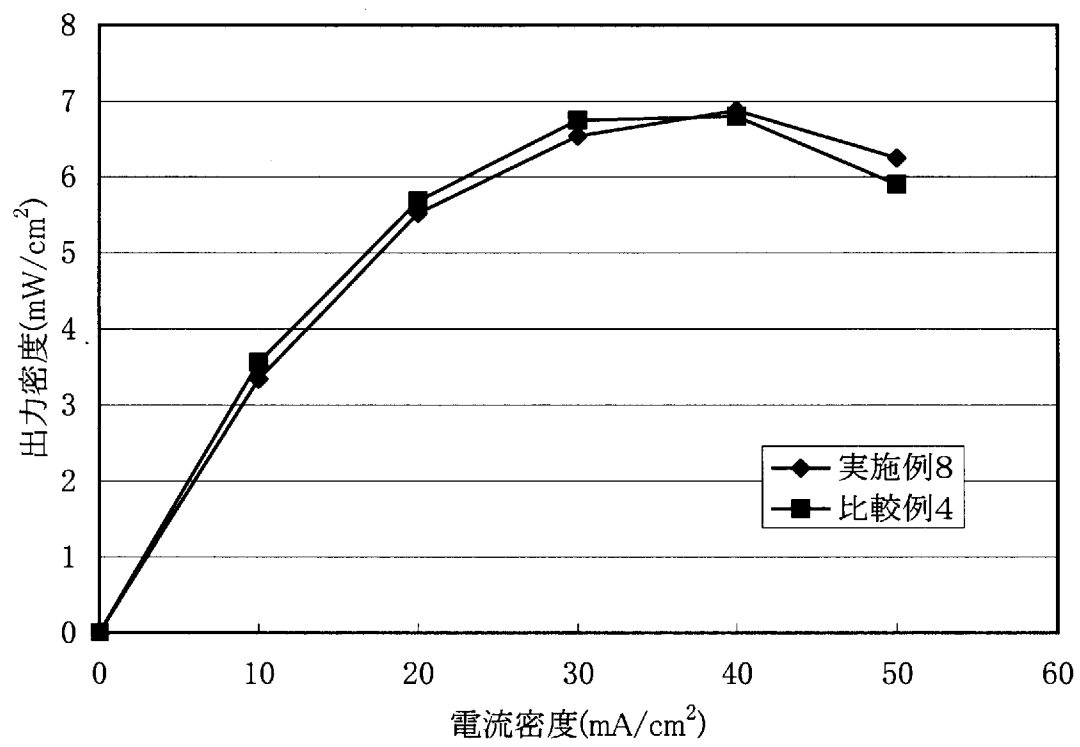
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/06(2006.01) i, H01M8/04(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/06, H01M8/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-234358 A (Nippon Soken, Inc.), 17 September, 1990 (17.09.90), (Family: none)	1-18
A	JP 2-312164 A (Nippon Soken, Inc.), 27 December, 1990 (27.12.90), (Family: none)	1-18
A	JP 3-145062 A (Nippon Soken, Inc.), 20 June, 1991 (20.06.91), (Family: none)	1-18
A	JP 4-14765 A (Nippon Soken, Inc.), 20 January, 1992 (20.01.92), (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 January, 2008 (07.01.08)

Date of mailing of the international search report
15 January, 2008 (15.01.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069689

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/112171 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 24 November, 2005 (24.11.05), & JP 2005-327624 A & JP 2005-327626 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M8/06(2006.01)i, H01M8/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M8/06, H01M8/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2-234358 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1990. 09. 17, (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2-312164 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1990. 12. 27, (ファミリーなし)	1-18
A	JP 3-145062 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1991. 06. 20, (ファミリーなし)	1-18

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 1 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 1 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4 X

8 4 1 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-14765 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1992. 01. 20, (ファミリーなし)	1-18
A	WO 2005/112171 A1 (栗田工業株式会社) 2005. 11. 24, & JP 2005-327624 A & JP 2005-327626 A	1-18