

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年4月1日(01.04.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/035868 A1

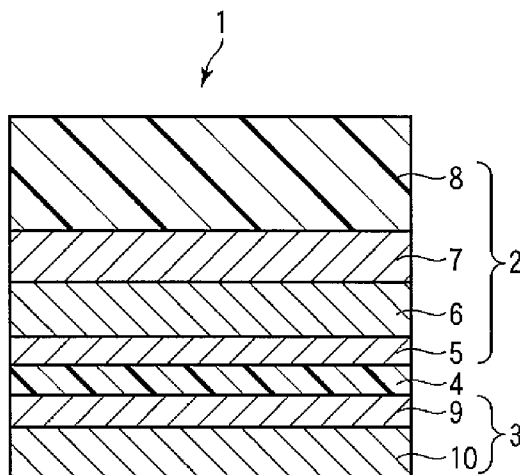
- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/066932
- (22) 国際出願日: 2009年9月29日(29.09.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-251020 2008年9月29日(29.09.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1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): 藤澤 晶子 (FUJISAWA, Akiko) [JP/JP]. 千草 尚 (CHIGUSA, Hisashi) [JP/JP]. 市川 勝美 (ICHIKAWA, Katsumi) [JP/JP]. 小野寺 真一 (ONODERA, Shinichi) [JP/JP]. 甲田 仁 (KODA, Hitoshi) [JP/JP]. 上林 信一 (KANBAYASHI, Shinichi) [JP/JP]. 高澤 直之 (TAKAZAWA, Naoyuki) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目12番9号 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a fuel cell provided with a cathode, an anode, and an electrolytic film placed between the cathode and the anode. The cathode includes a cathode catalyst layer opposite the electrolytic film, a cathode gas diffusion layer, a hydrophobic porous layer placed between the cathode catalyst layer and the cathode gas diffusion layer, and a water vapor permeation suppressing layer provided on the outside of the cathode gas diffusion layer. The moisture permeability of the cathode gas diffusion layer is greater than the moisture permeabilities of the hydrophobic porous layer and the water vapor permeation suppressing layer.

(57) 要約: カソードと、アノードと、前記カソード及び前記アノードの間に配置された電解質膜とを具備する燃料電池であって、前記カソードは、前記電解質膜と対向するカソード触媒層と、カソードガス拡散層と、前記カソード触媒層及び前記カソードガス拡散層の間に配置された疎水性多孔質層と、前記カソードガス拡散層の外側に配置された水蒸気透過抑制層とを含み、前記カソードガス拡散層の透湿度は、前記疎水

性多孔質層及び前記水蒸気透過抑制層の透湿度よりも大きい。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池に関するもので、特に小型の液体燃料直接供給型燃料電池に好適なものである。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池に代わって、小型の燃料電池が注目を集めている。特に、メタノールを燃料として用いた直接メタノール型燃料電池（*Direct Methanol Fuel Cell*：DMFC）は、水素ガスを使用する燃料電池に比べ、水素ガスの取り扱いの困難さや、有機燃料を改質して水素を作り出す装置等が必要なく、小型化に優れている。

[0003] DMFCでは、アノード（例えば燃料極）においてメタノールが酸化分解され、二酸化炭素、プロトンおよび電子が生成する。一方、カソード（例えば空気極）では、空気から得られる酸素と、電解質膜を経て燃料極から供給されるプロトン、および燃料極から外部回路を通じて供給される電子によって水が生成する。また、この外部回路を通る電子によって、電力が供給されることになる。

[0004] 特許文献1には、水素やメタノールなどの還元性ガスまたは空気、酸素等の酸化性ガスを電極触媒層に導入するための拡散電極として、撥水性材料としてのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子と、電子伝導性材料としてのカーボンブラックとを含むものを使用することが開示されている。

[0005] また、特許文献2は、触媒層に燃料もしくは酸素を導入する拡散層として、導電性カーボンと疎水性高分子とを含むものを使用することを開示している。

[0006] さらに、特許文献3は、触媒層とガス拡散層との界面に、少なくとも電子伝導性物質、撥水性樹脂及び造孔剤の混合物からなる微多孔層を形成することにより、ガス流路におけるMEAの面方向の拡散性を改善することを開示

している。

- [0007] 一方、特許文献4には、ガス拡散層としてカーボンペーパーもしくはカーボンクロスを使用することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2004-214173号公報
特許文献2：特開2005-100748号公報
特許文献3：特開2006-120508号公報
特許文献4：特開2007-317391号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、出力変動が抑制された燃料電池を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明に係る燃料電池は、カソードと、アノードと、前記カソード及び前記アノードの間に配置された電解質膜とを具備する燃料電池であって、

前記カソードは、前記電解質膜と対向するカソード触媒層と、カソードガス拡散層と、前記カソード触媒層及び前記カソードガス拡散層の間に配置された疎水性多孔質層と、前記カソードガス拡散層の外側に配置された水蒸気透過抑制層とを含み、

前記カソードガス拡散層の透湿度は、前記疎水性多孔質層及び前記水蒸気透過抑制層の透湿度よりも大きいことを特徴とする。

発明の効果

- [0011] 本発明によれば、出力変動が抑制された燃料電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1] 図1は、本実施形態に係る燃料電池に用いる膜電極接合体の拡大断面図

である。

[図2] 図2は、本発明の実施形態に係る燃料電池を示す内部透視断面図である。

[図3] 図3は、図2の燃料電池の燃料分配機構を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の実施形態に係る燃料電池を図面を参照して説明する。

[0014] 図1は、実施形態に係る燃料電池に用いられる膜電極接合体の断面図である。図1に示すように、膜電極接合体1は、カソード（空気極）2と、アノード（燃料極）3と、カソード2及びアノード3の間に配置されたプロトン伝導性電解質膜4とを備える。カソード2は、電解質膜4の一方の面に積層されたカソード触媒層5と、カソード触媒層5に積層された疎水性多孔質層6と、疎水性多孔質層6に積層されたカソードガス拡散層7と、カソードガス拡散層7に積層された水蒸気透過抑制層8とを含む。カソードガス拡散層7の透湿度は、疎水性多孔質層6及び水蒸気透過抑制層8の透湿度よりも大きい。一方、アノード3は、電解質膜4の反対側の面に積層されたアノード触媒層9と、アノード触媒層9に積層されたアノードガス拡散層10とを含む。

[0015] 上述した図1に示す膜電極接合体1では、疎水性多孔質層6の透湿度がカソードガス拡散層7の透湿度に比して小さいため、発電によりカソード触媒層5に生成した水は、疎水性多孔質層6の透過を抑制される。その結果、カソード触媒層5と疎水性多孔質層6との間に水が保持され、アノード3への水の透過を早くすることができる。

[0016] さらに、水蒸気透過抑制層8の透湿度がカソードガス拡散層7の透湿度に比して小さいため、水蒸気透過抑制層8は、疎水性多孔質層6から拡散した生成水の拡散を抑制し、水蒸気透過抑制層8からカソードガス拡散層7までの水分子濃度を安定にすることができる。その結果、疎水性多孔質層6とカソードガス拡散層7との間の水分子濃度勾配が小さくなり、疎水性多孔質層6の生成水の透過をより抑制することができる。

- [0017] これにより、カソード2からアノード3への水の供給が安定して、かつ速やかになされるため、燃料電池の出力変動を小さくすることができる。
- [0018] なお、カソードガス拡散層7の透湿度が疎水性多孔質層6または水蒸気透過抑制層8もしくは両者の透湿度に比して小さい場合、カソード触媒層5から水蒸気透過抑制層8までに水による目詰まりが起こり、空気の拡散が阻害される。
- [0019] 前述した図1に示す膜電極接合体1において、水蒸気透過抑制層8の透湿度を、疎水性多孔質層6の透湿度の値以上にすることが望ましい。これにより、カソード2からアノード3への水の拡散をさらに促すことができるため、出力変動をさらに小さくすることができる。
- [0020] また、疎水性多孔質層6の透湿度をA、カソードガス拡散層7の透湿度をBとした際、 $A : B = 1 : 2 \sim 1 : 3$ であることが望ましい。A : Bが1 : 2よりも小さいと、生成水に対する拡散抑制の効果が得られ難い。一方、A : Bが1 : 3を超えていると、カソード触媒層から水蒸気透過抑制層までの水分子濃度が大きくなり、空気の拡散が阻害される。
- [0021] 図1に示す膜電極接合体を備えた燃料電池を図2～図3を参照して説明する。
- [0022] 図2に示す燃料電池は、図1に示す膜電極接合体1と、この膜電極接合体1に燃料を供給する燃料分配機構20と、液体燃料を収容する燃料収容部21と、これら燃料分配機構20と燃料収容部21とを接続する流路22とから主として構成されている。
- [0023] 膜電極接合体1を構成する各部材について説明する。
- [0024] 疎水性多孔質層6は、超微多孔質構造を有することが望ましく、具体的には、孔径が50 nm以上、100 μ m以下であることが好ましい。
- [0025] 疎水性多孔質層6は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のようなフッ素系樹脂のような撥水剤を含有することが望ましい。
- [0026] 疎水性多孔質層6の透湿度は、 $30000 \sim 70000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ （ $30 \sim 70 \text{ kg/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ ）の範囲内にすることが

望ましい。透湿度がこの範囲にあるものは、気体の燃料の透過が可能で、かつ十分な疎水性を有する。透湿度のより好ましい範囲は、 $45000 \sim 65000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ ($45 \sim 65 \text{ kg/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$) である。

[0027] 疎水性多孔質層6は、カソード触媒層5とカソードガス拡散層7間の電気抵抗を小さくするため、導電性物質を含有することが望ましい。導電性物質としては、例えば、炭素材料を挙げることができる。炭素材料には、ケッチェンブラック、プリンテックス、カーボンナノチューブなどが挙げられ、粒子（例えば、球状粒子、扁平状粒子）もしくは繊維の形態を有する炭素材料であれば特に限定されるものではない。特に、炭素材料の微粒子もしくは炭素材料のナノ繊維が好適である。

[0028] 疎水性多孔質層6は、例えば、以下の（a）～（c）に説明する方法で作製される。

[0029] （a）基材としてのカーボンペーパーに、炭素材料と撥水剤と溶媒とを含むスラリーをスプレーコート法にて塗布し、乾燥もしくは焼成することにより、疎水性多孔質層6が得られる。また、カーボンペーパーの片面のみにスラリーを塗布し、乾燥もしくは焼成することによっても、疎水性多孔質層6が得られる。なお、カーボンペーパーには、撥水処理が施されていても、いなくても良い。撥水処理には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のようなフッ素系樹脂を使用することができる。

[0030] （b）カーボンペーパー以外の基材に上記スラリーをスプレーコート法にて塗布し、乾燥もしくは焼成した後、得られた層を基材から剥離することによっても、疎水性多孔質層6を作製することが可能である。

[0031] 上記（a）及び（b）の方法に示す通りに、疎水性多孔質層6には、カーボンペーパーを含むもの、あるいは含まないものを使用することができる。

[0032] （c）スラリー中に撥水剤を添加する代わりに、撥水剤を含まないスラリーを用いて疎水性多孔質層6を作製した後、得られた疎水性多孔質層6を撥水剤の溶液に浸漬処理しても良い。

- [0033] 疎水性多孔質層 6 の透湿度は、例えば、下記の (1) ~ (5) の方法により調整することができる。
- [0034] (1) 疎水性多孔質層 6 が導電性物質として炭素材料を含む場合には、炭素材料のかさ密度や形状を選択することにより、透湿度を目的とする範囲内に設定することができる。
- [0035] (2) 疎水性多孔質層 6 が炭素材料及び撥水剤を含む場合には、炭素材料と撥水剤との比率を調整することにより、透湿度を目的とする範囲内に設定することができる。炭素材料の量を増加させると透湿度を増加させることができ、撥水剤の量を増加させると透湿度を低くすることができる。
- [0036] (3) 基材に塗布するスラリー量を調整することによって透湿度を目的とする範囲内に設定することができる。塗布量を増やすと透湿度を低くすることができ、塗布量を減らすと透湿度を増加させることができる。
- [0037] (4) 上記 (a) ~ (c) の方法における基材にスラリーを塗布する工程でノズルを使用する場合には、ノズル条件、例えばノズル種類、吐出圧、吐出量、吐出距離、吐出時間等を変更すると、スラリーの塗布により形成された膜の密度や膜の表面状態が変わるため、透湿度を目的とする範囲内に設定することができる。一般に、膜の表面の平滑性を高めることにより透湿度を低くすることができ、表面粗さを大きくすることにより透湿度を増加させることができる。また、塗布膜の密度を低くすることにより、透湿度を増加させることができる。
- [0038] (5) 上記 (a) ~ (c) の方法により得られた膜にプレスを施すと、物理的に膜の密度が高くなるため、膜の表面が滑らかになり、透湿度を低くすることができ、透湿度を目的とする範囲内に設定することができる。
- [0039] 疎水性多孔質層 6 の厚さは、 $300\mu\text{m}$ ~ $360\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。
- [0040] カソードガス拡散層 7 は、カソード触媒層 5 に酸化剤を均一に供給する役割を果たすと同時に、カソード触媒層 5 の集電体も兼ねている。カソードガス拡散層 7 には、例えば、撥水処理の施されたカーボンペーパーもしくはカ

ーボンクロスを使用することができる。撥水処理には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のようなフッ素系樹脂を使用することができる。カソードガス拡散層7は、60～90重量%の導電性物質及び10～40重量%のフッ素系樹脂を含むことが望ましい。導電性物質としては、例えば、カーボンペーパー及びカーボンクロスの主原料である炭素材料を挙げることができる。

[0041] アノードガス拡散層10は、アノード触媒層9に燃料を均一に供給する役割を果たすと同時に、アノード触媒層9の集電体も兼ねている。アノードガス拡散層10は、例えば、カーボンペーパー、カーボンクロスから形成される。カーボンペーパー及びカーボンクロスには、撥水性を付与しても良いし、撥水性を付与しなくてもよい。撥水処理には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のようなフッ素系樹脂を使用することができる。

[0042] アノード触媒層9およびカソード触媒層5に含有される触媒としては、例えば、白金族元素である、Pt、Ru、Rh、Ir、Os、Pd等の単体金属、白金族元素を含有する合金などを挙げることができる。具体的には、燃料極側の触媒として、メタノールや一酸化炭素に対して強い耐性を有するPt-RuやPt-Moなど、空気極側の触媒として、白金やPt-Niなどを用いることが好ましいが、これらに限定されるものではない。また、炭素材料のような導電性担持体を使用する担持触媒、あるいは無担持触媒を使用してもよい。

[0043] また、アノード触媒層9、カソード触媒層5及び電解質膜4に含まれるプロトン伝導性材料としては、例えば、スルホン酸基を有するフッ素系樹脂（デュポン社製の商品名ナフィオン（登録商標）や旭硝子社製の商品名フレミオン（登録商標）のようなパーフルオロスルホン酸重合体等）、スルホン酸基を有する炭化水素系樹脂、無機物（例えば、タングステン酸、リンタングステン酸、硝酸リチウムなど）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0044] 水蒸気透過抑制層8はカソード触媒層5で生成された水の一部が含浸され

て、水の蒸散を抑制すると共に、カソード触媒層 5 への空気の均一拡散を促進するものである。水蒸気透過抑制層 8 としては、ポリエチレン系高分子、ポリオレフィン系高分子、ポリウレタン系高分子、ポリプロピレン系高分子、ポリエステル系高分子、フッ素系高分子またはポリイミド系高分子の多孔質膜等を挙げることができる。具体例としては、日東電工製の商品名サンマッップ、デュポン製の商品名 P T F E などの水蒸気透過抑制層を挙げることができる。

[0045] アノードガス拡散層 10 及びカソードガス拡散層 7 には、必要に応じて導電層が積層される。これら導電層としては、例えば、金、ニッケルなどの金属材料からなる多孔質層（例えばメッシュ）または箔体、あるいはステンレス鋼（S U S）などの導電性金属材料に金などの良導電性金属を被覆した複合材などが用いられる。電解質膜 4 と燃料分配機構 20 およびカバープレート 23 との間には、それぞれゴム製の O リング 24 が介在されており、これらによって膜電極接合体（M E A）1 からの燃料漏れや酸化剤漏れを防止している。

[0046] 図示を省略したが、カバープレート 23 は酸化剤である空気を取入れるための開口部を有している。カバープレート 23 と水蒸気透過抑制層 8 との間には、必要に応じて表面層が配置される。表面層は空気の入力量を調整するものであり、空気の入力量に応じて個数や大きさ等が調整された複数の空気導入口を有している。このようなカバープレート 23 を備えることにより、酸化剤を供給するためのブロワを用いることなく、酸化剤をカソード 2 に自然供給することができる。なお、酸化剤は、空気に限定されるものではなく、 O_2 を含むガスを使用可能である。

[0047] 燃料収容部 21 には、膜電極接合体 1 に対応した液体燃料が収容されている。液体燃料としては、各種濃度のメタノール水溶液や純メタノール等のメタノール燃料が挙げられる。液体燃料は必ずしもメタノール燃料に限られるものではない。液体燃料は、例えばエタノール水溶液や純エタノール等のエタノール燃料、プロパノール水溶液や純プロパノール等のプロパノール燃料

、グリコール水溶液や純グリコール等のグリコール燃料、ジメチルエーテル、ギ酸、その他の液体燃料であってもよい。いずれにしても、燃料収容部 21 には膜電極接合体 1 に応じた液体燃料が収容される。

[0048] 液体燃料の種類や濃度は限定されるものではない。ただし、複数の燃料排出口 25 を有する燃料分配機構 20 の特徴がより顕在化するのには燃料濃度が濃い場合である。このため、燃料電池は、濃度が 80% 以上のメタノール水溶液もしくは純メタノールを液体燃料として用いた場合に、その性能や効果を特に発揮することができる。

[0049] 膜電極接合体 1 のアノード（燃料極）3 側には、燃料分配機構 20 が配置されている。燃料分配機構 20 は配管のような液体燃料の流路 22 を介して燃料収容部 21 と接続されている。燃料分配機構 20 には燃料収容部 21 から流路 22 を介して液体燃料が導入される。流路 22 は燃料分配機構 20 や燃料収容部 21 と独立した配管に限られるものではない。例えば、燃料分配機構 20 と燃料収容部 21 とを積層して一体化する場合、これらを繋ぐ液体燃料の流路であってもよい。燃料分配機構 20 は流路 22 を介して燃料収容部 21 と接続されていけばよい。

[0050] 液体燃料を燃料収容部 21 から燃料分配機構 20 まで送る機構は特に限定されるものではない。例えば、使用時の設置場所が固定される場合には、重力を利用して液体燃料を燃料収容部 21 から燃料分配機構 20 まで落下させて送液することができる。また、多孔体等を充填した流路 22 を用いることによって、毛細管現象で燃料収容部 21 から燃料分配機構 20 まで送液することができる。さらに、燃料収容部 21 から燃料分配機構 20 への送液は、図 2 に示すように、ポンプ 26 で実施してもよい。あるいは、燃料分配機構 20 から膜電極接合体 1 への燃料供給が行われる構成であればポンプ 26 に代えて燃料遮断バルブを配置する構成とすることも可能である。この場合には、燃料遮断バルブは、流路による液体燃料の供給を制御するために設けられるものである。

[0051] 燃料分配機構 20 は、図 3 に示すように、液体燃料が流路 22 を介して流

入する少なくとも１個の燃料注入口２７と、液体燃料やその気化成分を排出する複数の燃料排出口２５とを有する燃料分配板２８を備えている。燃料分配板２８の内部には図３に示すように、燃料注入口２７から導かれた液体燃料の通路となる空隙部２９が設けられている。複数の燃料排出口２５は燃料通路として機能する空隙部２９にそれぞれ直接接続されている。

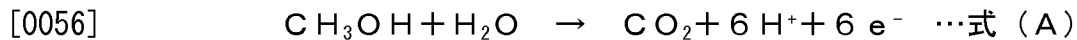
[0052] 燃料注入口２７から燃料分配機構２０に導入された液体燃料は空隙部２９に入り、この燃料通路として機能する空隙部２９を介して複数の燃料排出口２５にそれぞれ導かれる。複数の燃料排出口２５には、例えば液体燃料の気化成分のみを透過し、液体成分は透過させない気液分離体（図示せず）を配置してもよい。これによって、膜電極接合体１のアノード３には液体燃料の気化成分が供給される。なお、気液分離体は燃料分配機構２０とアノード３との間に気液分離膜等として設置してもよい。液体燃料の気化成分は複数の燃料排出口２５からアノード３の複数個所に向けて排出される。

[0053] 燃料排出口２５は膜電極接合体１の全体に燃料を供給することが可能なように、燃料分配板２８のアノード３と対向する面に複数設けられている。燃料排出口２５の個数は２個以上であればよいが、膜電極接合体１の面内における燃料供給量を均一化する上で、 $0.1 \sim 10$ 個／ cm^2 の燃料排出口２５が存在するように形成することが好ましい。燃料排出口２５の個数が 0.1 個／ cm^2 未満であると、膜電極接合体１に対する燃料供給量を十分に均一化することができない。燃料排出口２５の個数を 10 個／ cm^2 を超えて形成しても、それ以上の効果が得られない。

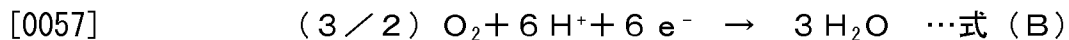
[0054] 上述した燃料分配機構２０に導入された液体燃料は空隙部２９を介して複数の燃料排出口２５に導かれる。燃料分配機構２０の空隙部２９はバッファとして機能するため、複数の燃料排出口２５からそれぞれ規定濃度の燃料が排出される。そして、複数の燃料排出口２５は膜電極接合体１の全面に燃料が供給されるように配置されているため、膜電極接合体１に対する燃料供給量を均一化することができる。

[0055] 燃料分配機構２０から均一に放出された燃料は、アノードガス拡散層１０

を拡散してアノード触媒層 9 に供給される。燃料としてメタノール燃料を使用する場合には、次の式 (A) に示すメタノールの内部改質反応を生じさせる。



内部改質反応で生成されたプロトン (H^+) は、電解質膜 4 を伝導し、カソード触媒層 5 に到達する。カバープレート 2 3 の開口部から水蒸気透過抑制層 8 を通してカソードガス拡散層 7 に供給される気体燃料 (たとえば空気) は、カソードガス拡散層 7 を拡散して、カソード触媒に供給される。カソード触媒に供給された空気は、次の式 (B) に示す反応を生じる。この反応によって、水が生成され、発電反応が生じる。



発電によりカソード触媒層 5 に生成した水は、疎水性多孔質層 6 を透過して外部に拡散しようとするが、疎水性多孔質層 6 の透湿度がカソードガス拡散層 7 の透湿度に比して小さいため、水の拡散は、疎水性多孔質層 6 により抑制される。その結果、カソード触媒層 5 と疎水性多孔質層 6 との間に水が保持され、アノード 3 への水の拡散を早くすることができる。

[0058] また、水蒸気透過抑制層 8 の透湿度がカソードガス拡散層 7 の透湿度に比して小さいため、生成水が疎水性多孔質層 6 を透過して外部に拡散しようとするのを、水蒸気透過抑制層 8 が抑制し、水蒸気透過抑制層 8 からカソードガス拡散層 7 までの水分子濃度を安定にすることができる。その結果、疎水性多孔質層 6 とカソードガス拡散層 7 との間の水分子濃度勾配が小さくなり、疎水性多孔質層 6 の生成水の透過をより抑制することができる。

[0059] これにより、カソード 2 からアノード 3 への水の供給が安定して、かつ速やかになされるため、前述した (A) の内部改質反応が安定して生じ、燃料電池の出力変動を小さくすることができる。

[0060] 疎水性多孔質層 6、カソードガス拡散層 7 及び水蒸気透過抑制層 8 の透湿度の測定方法を説明する。

[0061] まず、膜電極接合体 (MEA) 1 より各層を評価するためのサンプルを一辺が

5mmの正方形で切り出す。具体的には、カソード疎水性多孔質層の測定用サンプルはMEAの中央の位置（例えば、矩形状のMEAの場合には、その縦横中央の位置）、カソードガス拡散層の測定用サンプルはカソード疎水性多孔質層の測定用サンプルの一辺に隣接した位置、及び水蒸気透過抑制層の測定用サンプルはカソード疎水性多孔質層の前試料のカソードガス拡散層の測定用サンプルを切り出した辺と相対する一辺に隣接した位置とする。

- [0062] 得られた各サンプルについて、後工程での研磨を容易とするために、樹脂で固定する。具体的には、エポキシ樹脂の基材（BUEHLER社製 EPO-MIX EPOXIDE）にサンプル（MEA）を浸漬する。次いで、室温で6～8時間放置することにより、エポキシ樹脂を硬化させる。これにより、サンプルの固定が終了する。
- [0063] 固定処理の済んだサンプルを研磨機にて研磨し、それぞれのサンプルで評価面（各層）を出す。なお、研磨条件は、紙やすりとして2,400番を使用すると共に、ディスク回転速度を150～300RPMに設定するものである。
- [0064] 次いで、サンプルの調整を行う。まず、直径がφ20 mm～35 mmのAlテープの中心に直径がφ2 mmの孔を開ける。評価面を出したサンプルの両面にAlテープを貼り付ける。この際、サンプルの中心がAlテープの中心の孔と同じ位置になるように位置調整をする。
- [0065] 上記位置調整の済んだサンプルについて、JIS K7126-2（制定年月日が2006/08/20）の規格に従い、GTRテック株式会社製の装置名がGTR-10XFTBの装置にて透湿度を測定する。
- [0066] なお、測定は、サンプルの一方に高湿潤の窒素ガスを流し、他方に乾燥したヘリウムガスを流し、流れ出てきたヘリウムガス中の水分量を確認することにより透湿度が測定される。そこで、測定時の窒素ガスは温度40℃、湿度90RH%、流量200ccmの条件とし、ヘリウムガスは温度40℃、湿度0RH%、流量20ccmの条件とする。
- [0067] 本発明に適用可能な燃料電池は、その形態から、液体燃料と酸化剤の供給をポンプなどの補器を用いて行うアクティブ型燃料電池、液体燃料の気化成

分をアノードに供給するパッシブ型（内部気化型）燃料電池、前述した図2～図3に示すセミパッシブ型の燃料電池などが挙げられる。アクティブ型燃料電池では、メタノール水溶液からなる燃料について、その量が一定になるようにポンプで調整しながらMEAのアノードへ供給する一方、カソードに対しても空気をポンプで供給する方式が採られる。パッシブ型燃料電池では、MEAのアノードに気化したメタノールを自然供給で送り、一方カソードに対しても外部の空気を自然供給することで、ポンプなどの余計な機器を装備しない方式が採られる。セミパッシブ型の燃料電池は、燃料収容部から膜電極接合体に供給された燃料は発電反応に使用され、その後に循環して燃料収容部に戻されることはない。セミパッシブ型の燃料電池では、燃料を循環させないことから、アクティブ方式とは異なるものであり、装置の小型化等を損なうものではない。また、セミパッシブ型の燃料電池は、燃料の供給にポンプを使用しており、内部気化型のような純パッシブ方式とも異なる。なお、このセミパッシブ型の燃料電池では、燃料収容部から膜電極接合体への燃料供給が行われる構成であればポンプに代えて燃料遮断バルブを配置する構成とすることも可能である。この場合には、燃料遮断バルブは、流路による液体燃料の供給を制御するために設けられる。

実施例

[0068] 以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

[0069] （実施例1）

＜疎水性多孔質層の作製＞

炭素材料としてのグラファイト粒子（VALCAN）をPTFE溶液と混合してスラリーを作製した。得られたスラリーを、カーボンペーパーの両面にスプレーコート法により塗布、常温で自然乾燥した後に焼成し、疎水性を持たせた超微多孔質層を形成した。なお、前述の方法により測定された透湿度が表1に示した値となるよう、気孔率、孔径、孔形状、層厚、材料組成、積層構造等を適宜変更した。

[0070] ＜燃料極ガス拡散層の作製＞

燃料極ガス拡散層として、気孔率が75%のカーボンペーパー（東レ（株）製TGP-090）を用意した。

[0071] <燃料極触媒層の作製>

白金ルテニウム合金微粒子を担持したカーボン粒子とパーフルオロスルホン酸重合体溶液（デュポン社製のナフィオン溶液DE2020）と溶媒をホモジナイザで混合して約15%固形分のスラリーを作製し、これを基材の一方の面にダイコーターを用いて塗布した。そしてこれを常温乾燥して、基材から剥離し、燃料極触媒層を形成した。

[0072] <空気極ガス拡散層の作製>

空気極ガス拡散層として、カーボンペーパーを用意した。なお、前述の方法により測定された透湿度が表1に示した値となるよう、気孔率、孔径、孔形状、層厚、材料組成、積層構造等を適宜変更した。

[0073] <空気極触媒層の作製>

白金微粒子を担持したカーボン粒子とパーフルオロスルホン酸重合体溶液（デュポン社製のナフィオン溶液DE2020）と溶媒とをホモジナイザで混合して約15%固形分のスラリーを作製した。得られたスラリーを、基材の一方の面にダイコーターを用いて塗布した。そしてこれを常温乾燥して、基材から剥離し、空気極触媒層を形成した。

[0074] <膜電極接合体（MEA）の作製>

電解質膜として、パーフルオロスルホン酸重合体を含む固体電解質膜ナフィオン112（デュポン社製）を用い、最初にこの電解質膜と空気極触媒層を重ね合わせ、さらに空気極触媒層に疎水性の超微多孔質層を重ね、さらに空気極ガス拡散層を重ね合わせ、温度が135℃、圧力が40 kgf/cm²の条件でプレスした。続いて、電解質膜の空気極を重ね合わせたのと逆の面に燃料極触媒層を重ね、さらに燃料極触媒層に燃料極ガス拡散層を重ね合わせ、温度が135℃、圧力が10 kgf/cm²の条件でプレスし、膜電極接合体（MEA）を作製した。なお、電極面積は、空気極、燃料極ともに12 cm²とした。

[0075] <燃料電池の組み立て>

続いて、この膜電極接合体を、空気および気化したメタノールを取り入れるための複数の開孔を有する金箔で挟み、燃料極導電層および空気極導電層を形成した。

[0076] 上記の膜電極接合体（MEA）、燃料極導電層、空気極導電層が積層された積層体を樹脂製の2つのフレームで挟み込んだ。なお、膜電極接合体の空気極側と一方のフレームとの間、膜電極接合体の燃料極側と他方のフレームとの間には、それぞれゴム製のOリングを挟持してシールを施した。

[0077] また、燃料極側のフレームは、気液分離膜を介して、液体燃料収容室にネジ止めによって固定した。気液分離膜には、厚さ0.2mmのシリコンシートを使用した。一方、空気極側のフレーム上には、前述の方法により測定された透湿度が表1に示した値となるよう、気孔率、孔径、孔形状、層厚、材料組成、積層構造等を適宜変更した高分子製多孔質板を配置し、水蒸気透過抑制層を形成した。この水蒸気透過抑制層上には、空気取り入れのための空気導入口（口径4mm、口数64個）が形成された厚さが2mmのステンレス板（SUS304）を配置してカバープレートを形成し、ネジ止めによって固定した。

[0078] 上記したように形成された燃料電池の液体燃料収容室に、純メタノールを10ml注入し、温度20℃、相対湿度40%の環境で、出力の最大値（最大出力）を電流値と電圧値から測定した。上記測定を20回連続で行い、その連続測定における最小値及び最大値から変動率（%）を（最大値－最小値）／最大値に基づいて算出し、その結果を下記表1に示す。

[0079] （実施例2）

前述の方法により測定された透湿度が表1に示した値となるよう、気孔率、孔径、孔形状、層厚、材料組成、積層構造等を適宜変更した水蒸気透過抑制層、空気極ガス拡散層、疎水性多孔質層を用いること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成の燃料電池を作製し、出力の変動率（%）を実施例1で説明したのと同様な条件で測定し、その結果を下記表1に示す

。

[0080] (実施例 3)

前述の方法により測定された透湿度が表 1 に示した値となるよう、気孔率、孔径、孔形状、層厚、材料組成、積層構造等を適宜変更した水蒸気透過抑制層、空気極ガス拡散層、疎水性多孔質層を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様な構成の燃料電池を作製し、出力の変動率 (%) を実施例 1 で説明したのと同様な条件で測定し、その結果を下記表 1 に示す。

。

[0081] (比較例 1)

水蒸気透過抑制層と疎水性多孔質層を使用せず、かつ前述の方法により測定された透湿度が表 1 に示した値となるよう、気孔率、孔径、孔形状、層厚、材料組成、積層構造等を適宜変更した空気極ガス拡散層を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様な構成の燃料電池を作製し、出力の変動率 (%) を実施例 1 で説明したのと同様な条件で測定し、その結果を下記表 1 に示す。

[0082] (比較例 2)

疎水性多孔質層を用いず、かつ前述の方法により測定された透湿度が表 1 に示した値となるよう、気孔率、孔径、孔形状、層厚、材料組成、積層構造等を適宜変更した水蒸気透過抑制層、空気極ガス拡散層を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様な構成の燃料電池を作製し、出力の変動率 (%) を実施例 1 で説明したのと同様な条件で測定し、その結果を下記表 1 に示す。

[0083] (比較例 3)

水蒸気透過抑制層を用いず、かつ前述の方法により測定された透湿度が表 1 に示した値となるよう、気孔率、孔径、孔形状、層厚、材料組成、積層構造等を適宜変更した空気極ガス拡散層、疎水性多孔質層を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様な構成の燃料電池を作製し、出力の変動率 (%) を実施例 1 で説明したのと同様な条件で測定し、その結果を下

記表 1 に示す。

[0084] (比較例 4)

前述の方法により測定された透湿度が表 1 に示した値となるよう、気孔率、孔径、孔形状、層厚、材料組成、積層構造等を適宜変更した水蒸気透過抑制層、空気極ガス拡散層、疎水性多孔質層を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様な構成の燃料電池を作製し、出力の変動率 (%) を実施例 1 で説明したのと同様な条件で測定し、その結果を下記表 1 に示す。

[表1]

透湿度 (kg/m ² /24hr・atm)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	実施例2	実施例3
水蒸気透過抑制層	—	52	—	46	60	76	5
カーボンガス拡散層	149	130	138	17	134	147	128
疎水性多孔質層	—	—	50	55	49	62	53
出力変動(%) (最大値—最小値)/最大値	29.3	25.6	23.0	24.8	11.9	13.6	19.5

[0085] 表1から明らかなように、実施例1～3の燃料電池は、比較例1～4の燃料電池に比して出力変動が小さい。実施例1～3は、いずれも、疎水性多孔質層の透湿度をA、空気極ガス拡散層の透湿度をBとした際、A : Bが1 :

2～1：3の範囲内であるものの、水蒸気透過抑制層の透湿度が疎水性多孔質層の透湿度の値に比して大きい実施例1～2の方が、実施例3に比して出力変動が小さかった。

[0086] また、表1に示す通りに、水蒸気透過抑制層または疎水性多孔質層のうちのいずれかを備えていない比較例1～3、水蒸気透過抑制層と疎水性多孔質層の透湿度が空気極ガス拡散層の透湿度に比して大きい比較例4では、燃料電池の出力変動が大きかった。

[0087] 上記実施の形態ではパッシブ型DMFCを例に説明を行ったが、パッシブ型に限らず反応によって生成した水を燃料極側で利用する構造のものであれば、何らその燃料電池の方式について限定されるものではない。

[0088] なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。また、アクティブ型燃料電池及びセミパッシブ型の燃料電池においても、上記した説明と同様の作用効果が得られる。MEAへ供給される液体燃料の蒸気においても、全て液体燃料の蒸気を供給してもよいが、一部が液体状態で供給される場合であっても本発明を適用することができる。

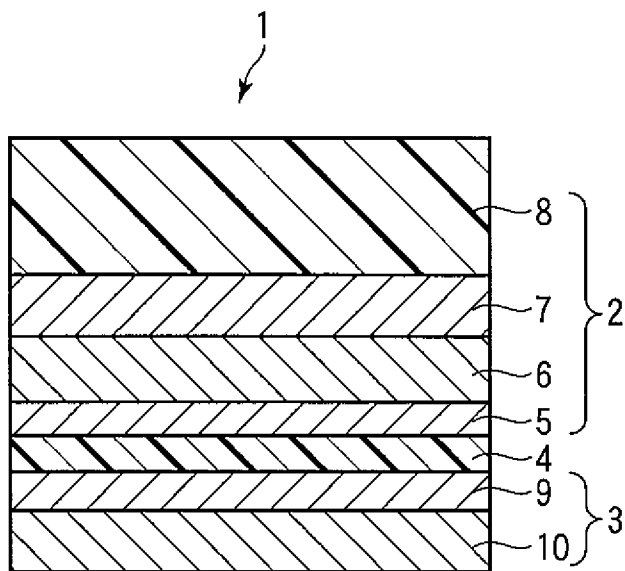
符号の説明

[0089] 1…膜電極接合体（MEA）、2…カソード（空気極）、3…アノード（燃料極）、4…電解質膜、5…空気極触媒層、6…疎水性多孔質層、7…空気極ガス拡散層、8…水蒸気透過抑制層、9…燃料極触媒層、10…燃料極ガス拡散層、20…燃料分配機構、21…燃料収容部、22…流路、23…カバープレート、24…Oリング、25…燃料排出口、26…ポンプ、27…燃料注入口、28…燃料分配板、29…空隙部。

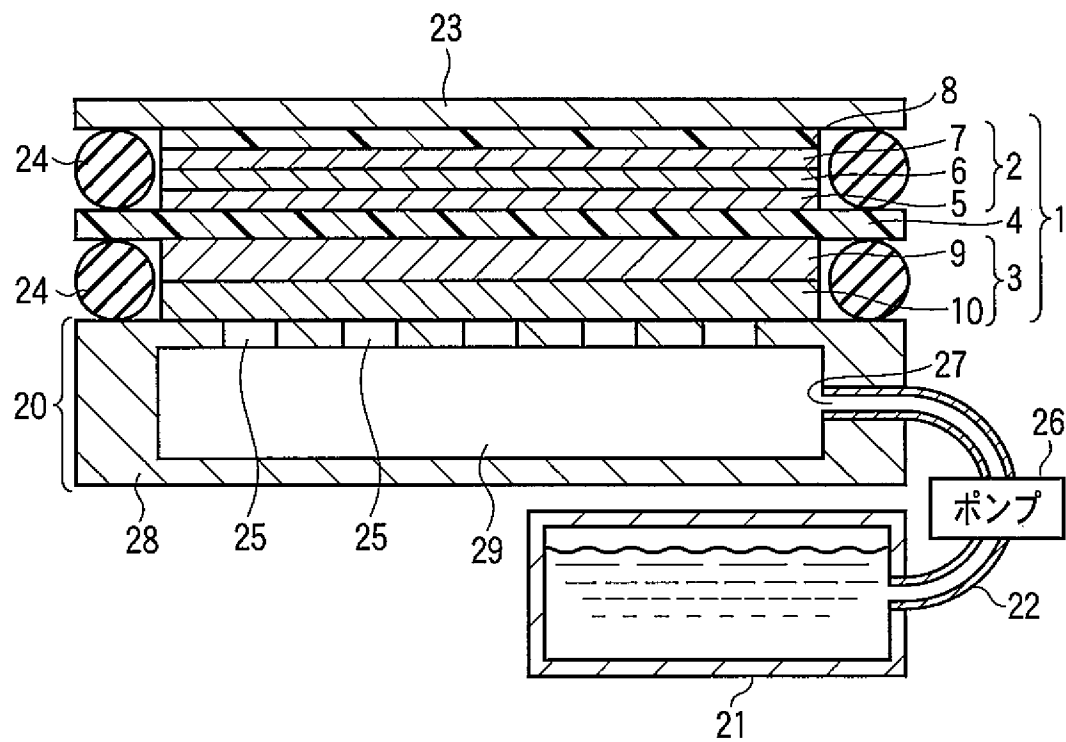
請求の範囲

- [請求項1] カソードと、アノードと、前記カソード及び前記アノードの間に配置された電解質膜とを具備する燃料電池であって、
- 前記カソードは、前記電解質膜と対向するカソード触媒層と、カソードガス拡散層と、前記カソード触媒層及び前記カソードガス拡散層の間に配置された疎水性多孔質層と、前記カソードガス拡散層の外側に配置された水蒸気透過抑制層とを含み、
- 前記カソードガス拡散層の透湿度は、前記疎水性多孔質層及び前記水蒸気透過抑制層の透湿度よりも大きい燃料電池。
- [請求項2] 前記水蒸気透過抑制層の透湿度が、前記疎水性多孔質層の透湿度の値以上である請求項 1 記載の燃料電池。
- [請求項3] 前記疎水性多孔質層の透湿度を A、前記カソードガス拡散層の透湿度を B とした際、 $A : B = 1 : 2 \sim 1 : 3$ である請求項 1 記載の燃料電池。
- [請求項4] 前記疎水性多孔質層は、導電性物質を含む請求項 1 記載の燃料電池。
- [請求項5] 前記カソードガス拡散層は、60～90重量%の導電性物質と、10～40重量%のポリテトラフルオロエチレンとを含む請求項 1 記載の燃料電池。
- [請求項6] 前記水蒸気透過抑制層は、ポリエチレン系高分子、ポリオレフィン系高分子、ポリウレタン系高分子、ポリプロピレン系高分子、ポリエステル系高分子、フッ素系高分子またはポリイミド系高分子の多孔質膜である請求項 1 記載の燃料電池。

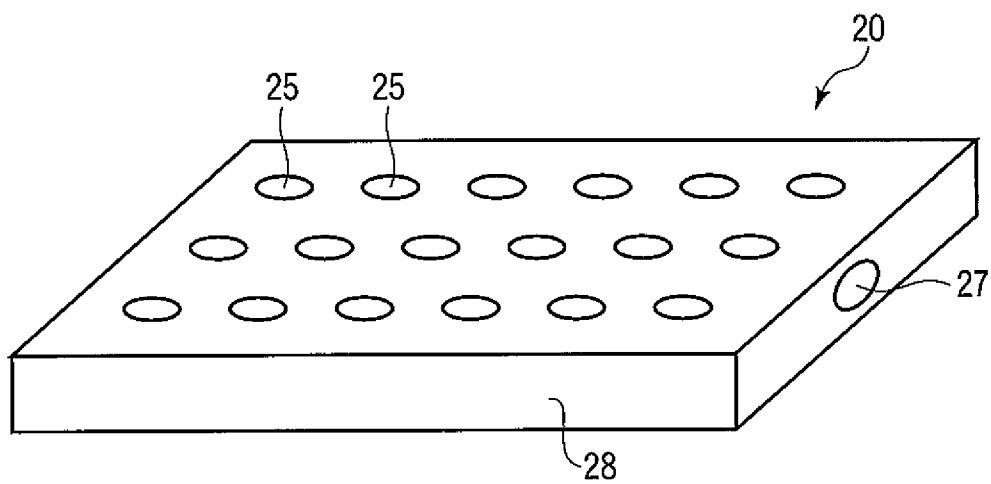
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/066932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/10(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)

H01M8/02, H01M4/86, H01M8/10

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
Y	WO 2005/112172 A1 (Toshiba Corp.), 24 November 2005 (24.11.2005), entire text; fig. 1 to 6 & US 2007/0059575 A1 & EP 1758188 A1 & KR 10-2007-0011485 A & CN 1954451 A & TW 272739 B	1-6
Y	JP 2006-252948 A (Japan Gore-Tex Inc.), 21 September 2006 (21.09.2006), entire text; fig. 1 to 3 & US 2006/0204833 A1 & EP 1701399 A1	1-6
A	WO 2007/123066 A1 (NEC Corp.), 01 November 2007 (01.11.2007), entire text; fig. 1 to 4 & US 2009/0136802 A & CN 101427407 A	1-6

☐ 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
25 December, 2009 (25.12.09)

Date of mailing of the international search report
12 January, 2010 (12.01.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/10(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. H01M8/02, H01M4/86, H01M8/10

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 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 請求項の番号
Y	WO 2005/112172 A1 (株式会社東芝) 2005.11.24, 全文, 第 1-6 図 & US 2007/0059575 A1 & EP 1758188 A1 & KR 10-2007-0011485 A & CN 1954451 A & TW 272739 B	1-6
Y	JP 2006-252948 A (ジャパングアテックス株式会社) 2006.09.21, 全文, 第 1-3 図 & US 2006/0204833 A1 & EP 1701399 A1	1-6

☒ 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

2 5 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 1 . 2 0 1 0

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)

長谷山 健

4 K

9 1 7 1

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

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 請求項の番号
A	WO 2007/123066 A1 (日本電気株式会社) 2007.11.01, 全文, 第 1-4 図 & US 2009/0136802 A & CN 101427407 A	1-6