(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5051976号
(P5051976)

(45)発行日　平成24年10月17日(2012.10.17)　(24)登録日　平成24年8月3日(2012.8.3)

(51)Int.Cl.　F I
*H01M 8/02 (2006.01)*　H01M 8/02 E
H01M 8/02 C
H01M 8/02 R

請求項の数 14　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2004-560420 (P2004-560420)
(86)(22)出願日　平成15年12月15日 (2003.12.15)
(65)公表番号　特表2006-510186 (P2006-510186A)
(43)公表日　平成18年3月23日 (2006.3.23)
(86)国際出願番号　PCT/EP2003/014264
(87)国際公開番号　WO2004/055926
(87)国際公開日　平成16年7月1日 (2004.7.1)
審査請求日　平成18年12月15日 (2006.12.15)
審判番号　不服2011-11206 (P2011-11206/J1)
審判請求日　平成23年5月27日 (2011.5.27)
(31)優先権主張番号　MI2002A002637
(32)優先日　平成14年12月16日 (2002.12.16)
(33)優先権主張国　イタリア(IT)

(73)特許権者　500500088
ヌベラ・フュエル・セルズ・ヨーロッパ・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ
イタリア国イー－２００９７　サン・ドナート・ミラネーゼ，ヴィア・ヴェンティチンクエ・アプリーレ　２
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男
(74)代理人　100096013
弁理士　富田　博行

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気化学発電装置及びその使用方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
電気化学発電装置であって、網状気体反応物質分配器が設けられた複数の陽子交換膜燃料電池セルと、液体水を供給される複数の冷却セルと、前記気体反応物質を乾燥状態で供給する装置と、前記冷却セルに供給される前記液体水の一部を、前記陽子交換膜燃料電池セルを前記冷却セルから分離する複数の金属多孔壁を横断して前記陽子交換膜燃料電池セルの内部に浸透させ、これにより、前記気体反応物質の少なくとも１つを加湿し、且つ、前記陽子交換膜燃料電池セルの内部に浸透した前記液体水の蒸発により熱を取り出す装置と、備え、
前記網状の気体反応物質分配器が、前記多孔壁より低い流体通過抵抗を有し、
前記冷却セルが、電気連続性を保証するために、導電性網状要素を備え、
前記冷却セルの前記導電性網状要素が、前記多孔壁より低い流体通過抵抗を有する、
発電装置。
【請求項２】
前記冷却セルの一つが、隣接する前記陽子交換膜燃料電池セルの間に挿入される、請求項１に記載の発電装置。
【請求項３】
前記多孔壁が、金属メッシュの上、又は発泡シートもしくは穴開けシートの上において支持される、浸透性が制御された金属焼結材料又は金属繊維の織り交ぜ体からなる、前記請求項１又は２に記載の発電装置。

【請求項４】
前記多孔壁が、周囲封止フレームを備える、前記請求項１ないし３のいずれかに記載の発電装置。
【請求項５】
前記多孔壁が、少なくとも１つの面上において疎水性材料で被覆される、前記請求項１ないし４のいずれかに記載の発電装置。
【請求項６】
前記疎水性材料が、フッ化ポリマーである、請求項５に記載の発電装置。
【請求項７】
前記網状の気体反応物質分配器が、金属スポンジ又は気泡、メッシュ、発泡シート又は穴開けシート、もしくはそのような要素の重ね合わせのグループから選択される要素である、前記請求項１ないし６のいずれかに記載の発電装置。
【請求項８】
前記網状の気体反応物質分配器が金属であり、ステンレス鋼、ニッケル、又はニッケル合金で作成される、前記請求項１ないし７のいずれかに記載の発電装置。
【請求項９】
前記冷却セルの前記導電性網状要素が、金属スポンジ又は気泡、メッシュ、発泡シート又は穴開けシート、もしくはそのような要素の重ね合わせのグループから選択される要素である、請求項１に記載の発電装置。
【請求項１０】
前記冷却セルの前記導電性網状要素が、金属であり、ステンレス鋼、ニッケル、又はニッケル合金からなる、請求項１から９のいずれかに記載の発電装置。
【請求項１１】
直流電流を発生する方法であって、少なくとも１つの乾燥気体反応物質を前記請求項１ないし１０のいずれかに記載の前記陽子交換膜燃料電池セルに供給するステップと、加湿される前記少なくとも１つの気体反応物質より高く制御された圧力において、水の流れを前記冷却セルに供給するステップと、前記水の流れが、前記複数の多孔壁を横断して前記陽子交換膜燃料電池セルに浸透することを可能にするステップとを含む、方法。
【請求項１２】
前記多孔壁を横断して浸透する前記水の流れによって加湿される前記気体反応物質が、酸素である、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
両方の気体反応物質が、前記多孔壁を横断して浸透する前記水の流れによって加湿される、請求項１１に記載の方法。
【請求項１４】
前記水の流れが、事前に加熱される、請求項１１から１３のいずれかに記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
【背景技術】
【０００２】
燃料電池による直流電流の発生は、従来の発電システムの代替として周知であり、環境に対する影響が小さい、又は無いことを特徴とする。必要な電力に応じて、いくつかのタイプの燃料電池が存在し、異なる電解質を使用し、その結果、動作温度が異なることを特徴とする。ポリマー膜燃料電池が、短い始動時間及び公称電力到達時間、停止及びその後の開始の容易さ、ならびに非常に広い範囲の負荷要求の変化に瞬間的に応答する能力が必要とされる小規模システム（通常５００ｋＷより低い）には最適である。このタイプの電池の代表的な応用分野は、自動車の牽引、及び国内で使用される電気の地方生産である。それについて、ポリマー膜燃料電池は、アノードの供給として、気体燃料（例えば、純粋もしくは不純な水素）又は液体燃料（例えば、メタノールもしくは他の低級アルコール）

を使用するかに応じて、一般に２つのタイプに分類されることが可能である。両方の場合において、スルフォン官能基を通常備える陽子交換膜を使用する固体の電解質が、１００℃より低い作業温度、又は最適な場合はその閾値より数度高い温度を課す。実際、そのタイプの膜の陽子伝達は、電離機構を介して官能基上で分割する電荷によって行われ、効率的に行われるために湿気が存在することを必要とする。アノードにおいて水素が供給され、かつカソードにおいて酸素又は空気が供給される電池（ＰＥＭＦＣ）が、温度が上昇する際に生じる傾向がある脱水現象によってより一層顕著に影響を受けるが、その理由は、両方の反応物質が気相にあり、膜の水和作用を、反応全体によって生成される水及び気流の湿度によりのみ行うことができるからである。燃料の酸化及びカソードの酸素還元によって達成される電流発生は、熱を放出して行われるので、陽子伝達機構をしばしば回復不能に妨害する望ましくない温度上昇の悪影響を受けないようにするために、効果的な熱除去が重要であることは明らかである。単一燃料電池では、熱は、外壁からの対流によって容易に取り出されることが可能である。それにもかかわらず、単一の電池は、熱力学的理由でほとんど有用ではない。その理由は、非常に適度の電流を発生するときでさえ、極の電圧が非常に限定され、あらゆる場合において１ボルトより小さいからである。したがって、燃料電池は、通常直流のモジュラ構成で積層化され、それにより、単電池の電圧は、必要なサイズの積層対として合算される。しかし、同種の単電池の積層が、特に中央部分の単電池に関して、大気の自然対流による壁からの熱取出しを実行不可能にする。上述された理由で、燃料電池モジュールの加工は、気体を加湿し、かつ反応熱を取り出すためのよりいっそう効率的なシステムを立ち上げることを長年にわたり顕著に集中させてきた。従来のタイプの手法によれば、２つの機能は、異なる水圧回路によって別々に実施される。例えば、加湿は、水和タンクにおいて気体反応物質を気泡化させることによって、又は通常事前に加熱された液体水が循環する区画から半透膜を経て別々の室に気体反応物質を供給することによって、実施されることが可能である。冷却は、代わりに、各基本電池を区切るプレート内を伸びる適切な蛇行部内において、又は隣接するセル間に得られる適切な室内において、被制御温度の液体水が通過することによって達成されることが可能である。２つの機能は、凝縮せずに、一方電池内において過剰な量の液体水を有さずに、適切な水和条件を維持するために、非常に厳格な方式で制御され、相互によく調和されなければならない。実際、気体反応物質が、多孔性電極構造の上に付着された触媒からなる反応サイトに到達する際に、液体が存在することによって阻害されることは、回避されなければならない。入ってくる又は反応で生成される水と、蒸発又は排気で単電池から取り出される水との均衡は以下の事実により更に困難になる。すなわち、従来の設計の単電池が、単電池を区切る双極プレートの典型的な巻きリブ付き設計によって与えられる、反応物質が拡散するための所定の通過をたらし、その反応物質が、反応サイトに到達するために、交差することを余儀なくされるという事実である。プレートリブ内における水滴の付着は、反応物質の供給、したがって電流の生成プロセスを容易に停止させることがある。

【０００３】

この観点から、より有利な状況が、より前進した単電池の設計について生じ、気体の経路は、強制されるのではなく、感知可能な流れの制約を決定せずに、隣接する単電池間において電気的連続性を確立するように作用する網状材料を含む室の全容積内において正規の位置から外される。このタイプの設計が、例えば、ＥＰ　０６２９０１５に開示されている。この種類の設計は、いわゆる蒸発冷却、すなわち、電池内において好ましくは霧状の水が蒸発することにより得られる熱除去を得るのに非常に有益であり、相転移に関連する妥当な潜熱が除去される。この種類の解決法が、例えば、ＷＯ　００／６３９９２において開示されている。この場合、水及び気体の同時供給が、電池内に存在する網状電流コレクタの上において提供され、供給された水の少なくとも一部の結果的な蒸発が、気体の加湿及び熱除去の両方に寄与する。蒸発水の量は、温度の上昇と共に増大する傾向があるので、システムは、ある程度まで自己規制する傾向がある。代替として、蒸発による熱の取出しは、ＷＯ　０１／４１２４１において開示されているように、対流による取出しと一体化されることが可能であり、この場合、電池の周辺フレーム上における冷却剤の循環

を課す別々の回路にＷＯ　００／６３９９２の蒸発冷却を結合する燃料電池スタックが、記述される。より一層効率的な蒸発／対流熱除去統合システムが、冷却セルで交互に積層化された燃料電池のスタックを記述する、イタリア特許出願ＭＩ２００２Ａ　００１３３８において最終的に開示されており、水の流れが、冷却セルにおいて循環され、冷却セルの上部にある一連の調整穴を経て隣接燃料電池に部分的に移送される。最後の３つの特許出願において提案される解決法は、冷却機能及び加湿機能の完全な分離を提供する従来の技術に関してかなりの段階的前進を示すが、具体的には低圧において動作するセルの場合、かなりの気体流量が含まれることにより、良好な動作には必須の条件である生成蒸気と反応気体との混合が不確実になることがある。具体的には、ＭＩ２００２Ａ　００１３３８のシステムは、冷却セルと燃料電池との間の水交換が、燃料電池内において流体を不確実に再分布させることを必要とするような局所的方式ではなく、全反応領域を含む方式で行われる場合、はるかにより効率的となる可能性がある。完全に異なる文脈においてではあるが、全能動表面に沿った冷却セルと燃料電池の間における非局所的物質交換を提供するいくつかの実施形態が、当技術分野において既知である。１つの注目される例が、ＵＳ２００１／０００４５０１において開示される多孔性炭素構造によって与えられ、これは、異なる目的、すなわち、燃料電池から過剰な液体水を冷却回路に向けて取り出すために使用される。この場合、気体は、補助回路から事前に加湿されて供給されるが、その理由は、強制経路リブ付きプレートで作成された使用されるセル構造が、適切なその場での加湿を実行不可能にするからである。一方、以前に記述されたように、セルを区切るプレートのリブ内に水が累積することにより、反応物質が触媒サイトに向けて移送されることが阻害される。水が生成される間、又はプロセスの過渡的条件中に可能性のある過剰の凝縮に続いて、危険な累積現象は、この場合、過剰な水が薄いグラファイト障壁を経て冷却回路に向けて浸透することによって相殺される。燃料電池と冷却セルとの間において物質を交換するために多孔壁を使用することが、ＤＥ　１０１０３５６８において更に記載されており、その燃料電池において、ある意味では二者択一的に又はその反対に、水蒸気が通過することにより、隣接する燃料電池の区画において、水と混合された低揮発物質の冷却剤と事前加湿気体反応物質との間におけるセルの様々な点で蒸気圧を均衡させる。これにより、純水とは異なる冷却流体ではあるが、ある程度一定の加湿条件を維持することについて流体自体の寄与で対流によって、燃料電池スタックを冷却することが可能になる。これらの構造は、蒸発形式の冷却とは明らかに共存せず、更に、複雑なセル設計及びグラファイト材料の使用を必要とし、機械加工の必要性に対する耐性が不十分であり、したがって、ＰＥＭＦＣタイプのセルに特有である自動車の応用分野などのある応用分野には不利である。更に、これらの種類の構造は、気体反応物質の事前に加湿する補助システムの存在をセルの設計からなくすことができない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

本発明の目的は、ポリマー膜燃料電池及び冷却セルを交互に備える電気化学発電装置を提供することであり、これは、補助回路の寄与を必要とせずに、かつ従来の技術のシステムより高い効率を有して、気体反応物質のその場での加湿を達成するのに適しており、反応熱の少なくとも一部の同時取出しが蒸発冷却によって行われる。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

第１態様では、本発明は、モジュラ積層において液体水供給冷却セルと交互になっている膜燃料電池を備える電気化学発電装置からなる。冷却セルは、金属一体の多孔壁によって隣接する燃料電池から分離され、これにより、全表面に沿った冷却セルから相対的な燃料電池まで被制御圧力にある水が通過することが可能になる。冷却セルは、連続する燃料電池の各対の間に挿入されることが好ましい。

【０００６】

第２態様では、本発明は、金属内部多孔壁によって相互に分離される膜燃料電池及び冷

却セルのモジュラ積層からなる発電装置において直流電流を発生する方法からなる。燃料電池は、ある圧力において気体反応物質を供給され、冷却セルは、燃料電池に供給される気体反応物質、又はその少なくとも一部を加湿して、反応熱の少なくとも一部を取り出すように、制御されたより高い圧力において液体水を供給される。

【０００７】

これら及び他の態様は、例示であって、本発明を限定しないことを意図しなければならず、かつ添付の図を参照する以下の記述によって明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００８】

図１において、本発明の好ましい実施形態が示される。この実施例において、空気などの反応物質の１つにのみが加湿され、（１）は、好ましくはフィルタプレス構成による燃料電池（２）及び冷却セル（３）のモジュラ積層を備える本発明の発電装置を示す。特定の場合、冷却セル（３）が、隣接する燃料電池（２）の各対について挿入される。燃料電池（２）は、電極としてイオン交換膜（５）、好ましくは、加水分解性官能基を備えるポリマー陽子交換膜を使用する。膜は、気体反応物質を活性サイトに正確に供給するために、二つの面に、触媒活性剤及び炭素布などの好ましくは多孔性構成要素の触媒活性剤が設けられる。図示されている場合では、電池と冷却セルの積層は、双極タイプの電気接続を提供し、したがって、電池及び冷却セルは、双極要素によって区切られる。具体的には、各燃料電池（２）及び各冷却セル（３）は、両方とも金属材料で作成される双極プレート（７）及び一体式多孔壁（８）によって区切られる。燃料電池（２）の区画の両方とも、気体反応物質の導電性網状分配器（６）で充填され、導電性網状分配器（６）は、活性膜（５）とプレート（７）又は多孔壁（８）とされる対応する双極構成要素との間における電気連続性をも確立する。１つの好ましい実施形態では、複数の冷却セル（３）は、内部電気連続性を確立するために、網状導電性材料（６’）をも含む。そのような材料は、分配器（６）と同じとすることが可能であり、又は異なることが可能である。本発明の特性をより良好に利用するために、要素（６）及び（６’）の導電性網状材料は、良好な導電性及び熱伝導性、反応環境における良好な耐腐食性、ならびに低い圧力降下を有さなければならない。単一のもしくは重ね合わされたメッシュもしくは拡張シートの形態にある、又はスポンジもしくは気泡の形態にある、具体的にはステンレス鋼及びニッケル合金である金属材料が、特にその範囲に当てはまる。様々な構成要素の水圧封止を保証するために、図に示されるように、フレーム形状の平面ガスケット（４）を使用することが可能であるが、当技術分野において既知であるように、Ｏリング又は他の等価な構成要素も使用することが可能である。図には、発電装置を形成する積層全体が末端プレート（９）によって閉じられる様子が示されるが、他のタイプの製造解決法が同様に使用されることが可能であることが明らかである。発電装置の締付けは、図示されていない、タイロッドで、又は金属ベルトで、もしくは保持用の他の手段で実施されることが可能である。気体及び冷却水の供給は、当技術分野において既知であるように、適切なマニホルドにより一般に実現される。以前に記述されたように、図において提案される解決法は、唯一の反応物質が本発明の方法によって水和されることを提供する。実際、広範なプロセス条件について、強制経路を反応物質に課さない網状気体分配器と共に動作するとき、空気の加湿が適切かつ効率的な方式で行われるとすれば、特定の問題を引き起こさずに、加湿空気及び乾燥燃料で動作することが可能である。この場合、空気は、事前に加湿されずに、多孔壁（８）に隣接する網状分配器（６）に対応する図示されていない供給装置を経て燃料電池（２）に供給され、一方、燃料は、他の区画に供給され、そこにおいて、網状分配器（６）は、双極プレート（７）に隣接する。より高い蒸気圧を有するように事前に加熱されることが好ましい加湿水は、網状材料（６’）に対応するこの場合では、冷却セル（３）に供給される。ある圧力において加湿水を供給する措置を取ることによって、多孔壁（８）とは反対側で加湿される反応物質より高いあらゆる場合において、水の一部は、それぞれの燃料電池（２）に流れ、非常に均一な方式で少なくとも一部が蒸発するが、その理由は、ＷＯ００／６３９９２の開示によれば、セル活性領域全体に沿って一体式多孔壁（８）を経

て分配されるからであり、また、網状分配器（６）の存在が好都合であるからである。このようにして、反応熱は、網状分配器（６）上における水の局所蒸発によってかなりの程度まで、及びごく一部には冷却セル（３）において循環水の通過によって達成される隣接する燃料電池との対流熱交換により、取り出される。しかし、プロセス条件が両方の気体の加湿を課す電気化学発電装置では、水の通過を隣接セルの両方に向けて再分割するように、多孔壁（８）及び双極プレート（７）の代わりに２つの一体式多孔壁（８）で冷却セル（３）を区切れば十分である。他の実施形態も可能であり、２つの多孔壁（８）によって区切られる各冷却セル（３）が、隣接する燃料電池（１）の２つのカソード区画と対面し、一方、反対位置にある２つのアノード区画は、プレート（７）によって区切られる。カソード区画が互いに対面する対に再分割される燃料電池のフィルタプレス接続は、交互区画の場合より直接的ではないが、当技術分野では広く知られている。

【０００９】

図２は、図１の発電装置の詳細を示し、電池及び冷却セル内の様々な流体の通過がよりよく示される。網状材料（６’）内における随意選択で事前加熱された水の供給が（２０１）で示され、該当する出口が（２０２）で示される。網状分配器（６）を経て加湿（例えば空気）される反応物質の供給が（３０１）で示され、該当する出口が（３０２）で示される。水素を含有する燃料などの他の反応物質の供給及び出口が、（４０１）及び（４０２）で示される。矢印（１００）が、多孔壁を通る加圧液体水の通過を示し、多孔壁は、加湿される反応物質を含む燃料電池区画から冷却セルを分離する。水が網状分配器（６）に到達するとき、水はかなりの程度まで蒸発して、活性膜（５）に対応する反応によって生成される熱を取り出すことに寄与する。多くの実施形態に共通する巻きリブ付きプレートによって達成されるような強制分配によっては可能にならない場合である、網状分配器（６）が液体水過剰を有してある限度まで動作することを可能にする場合でも、適切な熱及び水の均衡を維持するために、矢印の方向（１００）に多孔壁（８）を交差する水の量は、ある精度で規制されなければならない。そのような規制は、適切な材料を使用するときに微細に調整されることが可能である壁（８）の多孔性、及び壁（８）と反対側にある加湿される反応物質に関する水の圧力に同時に作用することによって可能である。このようにして、発電装置の動作条件の変化、したがって生成される熱の変化が、水の圧力に作用することによって容易に補償されることが可能である。

【００１０】

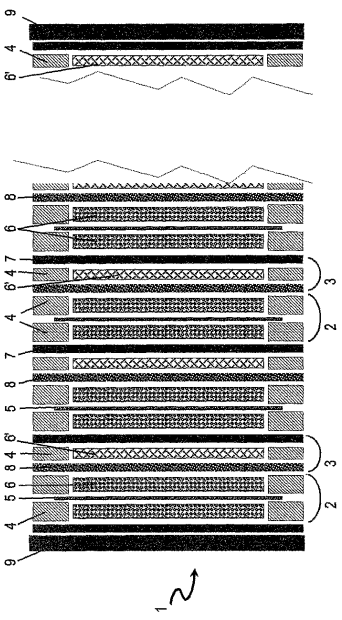
多孔壁（８）は、いくつかの方式で実現されることが可能であるが、ＵＳ　２００１／０００４５０１又はＤＥ　１０１０３５６８において記述される燃料電池と冷却セルとの間の物質交換のためのグラファイト要素とは対照的に、これは、数気圧であることがある水の通過に関連する２つの区画間における圧力不均衡に少なくとも部分的に耐えなければならない現実的な構造要素である。

【００１１】

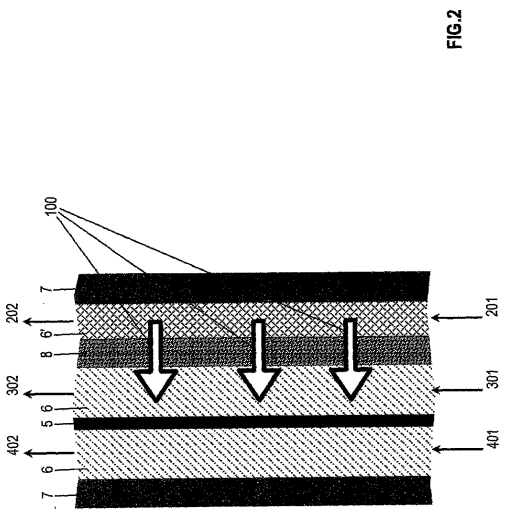
したがって、図３は、そのような構成要素の実現について好ましい解決法を提供するが、多くの他の解決法が、当業者には明らかなように、実現可能である。図示される特定の場合、多孔壁（８）の必須構成要素を構成する被制御多孔性材料（１０）は、それに機械的安定性を付与する金属メッシュ（１１）によって支持される。さらなる強化要素として、周囲フレーム（１２）が提供され、これは、多孔性材料とのより問題のある結合を与える水圧封止手段と共動することが可能であることが有利である（例えば、図１のガスケット（４））。制御された多孔性材料（１０）は、金属繊維の織り交ぜ体からなる、又はよりいっそう好ましくは焼結材料によってなることが可能である。高度に制御された多孔性の金属繊維又は焼結複合物を生成する方式は、当技術分野において広く知られており、メッシュ、穴開けシート又は発泡シート、もしくは等価物などの他の金属材料の上でそれらを支持する技術が既知である。そのように得られる多孔壁（８）は、水フラックスのより良好な制御を可能にするために、両面上において、又は単一気体側面（分配器（６）と接する面）上において、疎水性材料により随意選択で修正されることが可能である。疎水性材料は、好ましい実施形態では、フッ化ポリマーからなることが可能である。

【００１２】
壁（８）の多孔性は、好ましくは非常に微細でなければならない。本発明の方法を首尾よく実施するために、流体の通過又は流体の通過にわたる圧力降下に対する耐性は、網状材料（６）及び（６’）によって課されるより大幅に高くなければならず、それにより、矢印（１００）の方向に沿った水の輸送は、網状分配器（６）（矢印（３０１）及び（３０２）による）内の優勢な気体循環及び網状材料（６’）（矢印（２０１）及び（２０２）による）内の水自体の循環を妨害せずに、有効に制御されることができる。
【００１３】
上記の記述は、本発明を限定することを意図しておらず、本発明は、その範囲から逸脱せずに、様々な実施形態により実施されることが可能であり、その程度は、添付の請求項によって一義的に確定される。本出願の記述及び請求項において、「備える」、ならびに「備える（分詞）」及び「備える（単数）」などその変形の語は、他の要素又は追加の構成要素の存在を排除することを意図するものではない。
【図面の簡単な説明】
【００１４】
【図１】本発明の好ましい実施形態による、電気化学発電装置を示す図である。
【図２】図１の電気化学発電装置の詳細を示す図である。
【図３】本発明の電気化学発電装置の膜燃料電池から冷却セルを分離する金属多孔壁の好ましい実施形態を示す図である。

【図１】

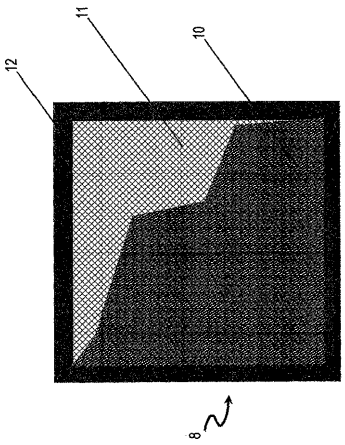



【図２】



【図３】

FIG.3



フロントページの続き

(74)代理人 100137039
弁理士 田上 靖子
(72)発明者 トロ, アントニオ
イタリア国イ－２００９０ セグラーデ, ヴィア・モランディ １７

合議体
審判長 吉水 純子
審判官 田中 則充
審判官 山田 靖

(56)参考文献 特表２００２－５４２５９１（ＪＰ, Ａ）
特開２００１－１８５１６９（ＪＰ, Ａ）
特開平８－２５０１３０（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
H01M8/02-8/24