

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 12 月 6 日 (06.12.2007)

PCT

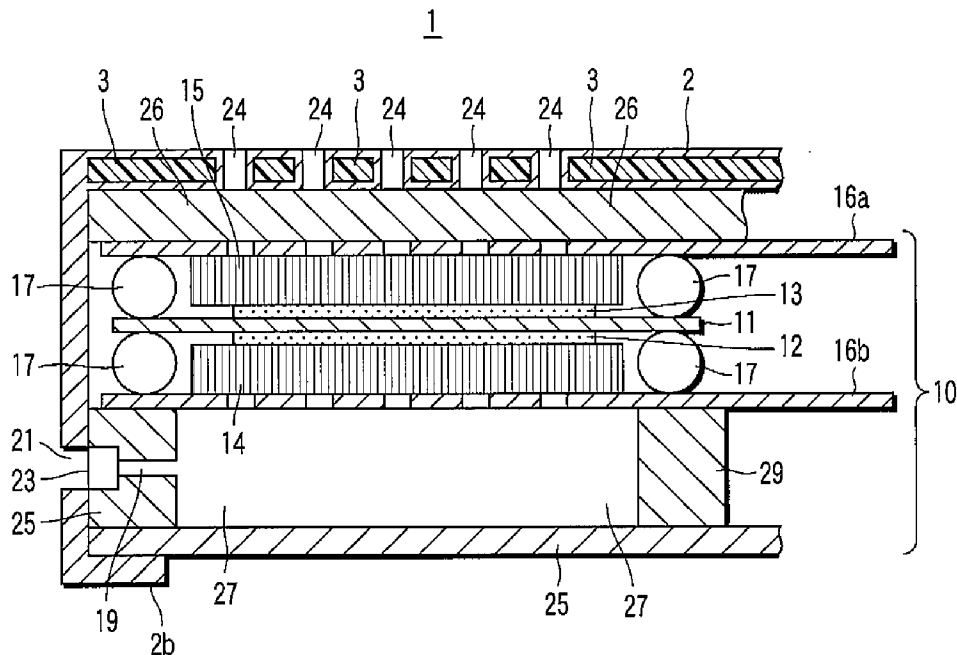
(10) 国際公開番号
WO 2007/139059 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/04 (2006.01) H01M 8/24 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060812
- (22) 国際出願日: 2007 年 5 月 28 日 (28.05.2007)
- (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2006-150548 2006 年 5 月 30 日 (30.05.2006) 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).
- (71) 出願人 (日本についてのみ): 東芝電子エンジニアリング株式会社 (TOSHIBA ELECTRONIC ENGINEERING CORPORATION) [JP/JP]; 〒2358522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 勇一 (YOSHIDA, Yuichi) [JP/JP]. 大道 元太 (OOMICHI, Genta) [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 1 2 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, 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, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, 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.
- (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,

/ 続葉有 /

(54) Title: FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池



(57) Abstract: A fuel cell is provided with a cell structure, and a protection cover having a main plane whereupon an air introducing hole is made for supplying air to the cathode side of the cell structure. The fuel cell is further provided with a thermal storage agent housed in the main plane of the protection cover for absorbing, accumulating and discharging thermal energy generated on the cathode side by power generation reaction.

/ 続葉有 /

WO 2007/139059 A1



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).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: セル構造体と、セル構造体のカソード側に空気を供給するための空気導入孔が開口する主面を有する保護カバーと、を具備する燃料電池であって、保護カバーの主面に内蔵され、発電反応によりカソード側で発生する熱エネルギーを吸収・蓄積・放出する蓄熱剤とを有する。

明 細 書

燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、携帯機器の動作に有効な平面配置の燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の各種電子機器は、半導体技術の発達と共に小型化され、燃料電池をこれらの小型機器用の電源に用いることが試みられている。燃料電池は、燃料と酸化剤を供給するだけで発電することができ、燃料のみを補充・交換すれば連続して発電できるという利点を有している。このため、小型化が出来れば携帯電子機器の作動に極めて有利なシステムといえる。特に直接メタノール燃料電池(DMFC; Direct Methanol Fuel Cell)は、エネルギー密度の高いメタノールを燃料に用い、メタノールから電極触媒上で直接電流を取り出せるため、小型化が可能であり、また燃料の取り扱いも水素ガス燃料に比べて容易なことから小型機器用電源として有望であることから、ノートパソコン、携帯電話、携帯オーディオ、携帯ゲーム機などのコードレス携帯機器に最適な電源としてその実用化が期待されている。

[0003] 例えば特開2004-014148号公報および国際公開番号2005/112172 A1公報は、プロトン導電性の固体電解質膜と、アノード触媒層およびアノードガス拡散層を有し、燃料と水から電荷とプロトンを生成するアノードと、カソード触媒層およびカソードガス拡散層を有し、プロトンと酸素から水を生成するカソードとで形成される膜電極接合体(MEA; Membrane Electrode Assembly)を単位セルとして有し、単位セル周辺に液体燃料タンクを備え、単数または複数の単位セルを保護カバーで覆った直接メタノール燃料電池を開示している。

[0004] DMFCのカソード側では触媒の存在下で燃料のメタノールと酸素とを反応させるが、この反応は水と二酸化炭素を生成する燃焼反応(発熱反応)であるため、その反応熱が保護カバーの内部に蓄積され、図8に特性線Cで示すように発電初期にセルの温度が急激に上昇する。その後、時間の経過とともに放熱が進行して徐々にセル温

度が降下するが、セル温度の低下に伴って特性線Dに示すように発電出力も低下する。このようにDMFCにおいては、発電開始からの経過時間に応じて出力にばらつきを生じるという課題がある。

- [0005] また、発電初期のセル温度の急激な上昇により、DMFCの保護カバーの表面温度が約60℃を超える可能性もあり、周辺部材への熱的影響も懸念され、ひいては出力特性が低下するという問題がある。

発明の開示

- [0006] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、発電初期の急激な昇温を有効に防ぐことができ、発電初期から後期までにわたり出力の経時的なばらつきを抑えることができる燃料電池を提供する。
- [0007] 本発明者らは、燃料電池の昇温、特に保護カバーの表面温度の上昇を抑え、かつ出力の経時的なばらつきを抑える技術について鋭意研究した結果、以下に述べる本発明を完成させた。
- [0008] 本発明に係る燃料電池は、カソード触媒層とアノード触媒層との間にプロトン伝導膜を配置してなる膜電極接合体を有するセル構造体と、このセル構造体のカソード側に空気を供給するための空気導入孔が開口する主面を有する保護カバーと、を具備する燃料電池であって、前記保護カバーの主面に内蔵され、発電反応によりカソード側で発生する熱エネルギーを吸収・蓄積・放出する蓄熱剤と、を具備することを特徴とする。
- [0009] 空気導入孔は、保護カバー主面の中央部で疎になるように空気導入孔の相互間距離が長く、保護カバー主面の周辺部で密になるように空気導入孔の相互間距離が短く配置されていることが好ましい(図5A)。発電初期にカソード側で発熱した熱エネルギーがセル構造体の中央部に集中するので、保護カバーの中央部において空気導入孔と空気導入孔との相互間距離を長くして空気導入孔を疎に設ける(空気導入孔の開口数を減らす)と、中央部で蓄熱剤の量が増えるため、中央部の熱容量を周辺部の熱容量よりも大きくでき、保護カバー全体の温度均一性を向上させることができる。
- [0010] 蓄熱剤は、保護カバー主面の中央部で容量が最大であり、保護カバー主面の中央

部から周辺部に向けて容量が漸次減少するような容量分布をもつことが好ましい(図6)。発熱した熱エネルギーはセル構造体の中央部で大きく、これに近接対面する保護カバーは周辺部よりも中央部のほうがより多くの熱エネルギーを受けるので、これに対応して蓄熱剤の熱容量を中央部で大きく、周辺部で小さくし、保護カバー全体の温度均一性を向上させることができる。

- [0011] 蓄熱剤の融点は30～50℃の範囲にあることが望ましい(表1)。蓄熱剤は、発電初期には発生した熱を吸収し(吸熱機能)、発電中期には吸収した熱を一時的に蓄え(蓄熱機能)、発電中期～後期には蓄えた熱を放出する(放熱機能)諸機能を有するものである。蓄熱剤の融点が50℃を超えると、保護カバー表面の最高到達温度に近い温度になるため、吸収した熱エネルギーを直ぐに放出してしまい蓄熱期間が短くなるからである。一方、蓄熱剤の融点が30℃を下回ると、室温においても固体から液体に状態変化してしまうため、発電で生じた熱エネルギーを吸収できなくなるからである。
- [0012] 蓄熱剤には炭素数20以上のパラフィン、チオ硫酸ナトリウム水和物、硫酸ナトリウム水和物などを用いることができる。しかし、炭素数18以下のパラフィン、塩化カルシウム水和物などは融点が低すぎるため蓄熱剤として用いるには適していない。逆に、酢酸ナトリウム水和物などは融点が高すぎるため、これも蓄熱剤には不適である。
- [0013] 保護カバーは、蓄熱剤を収容する開口された収容部を有するカバー本体と、カバー本体の開口を覆って保護カバーの主面の一部を形成する蓋体とを有する構造体とすることができる。
- [0014] さらに、前記保護カバーの前記カバー本体と前記蓋体との間に介装され、前記蓄熱剤が漏れ出さないようにするシール材を有することが好ましい。シール部材には、硬質から軟質までの各種のゴム系材料、樹脂系材料または金属材料を用いることができるが、このうちゴム系材料(例えばEPDM(エチレンプロピレンゴム)、FKM(フッ素ゴム)、NBR(ニトリルブタジエンゴム)、SBR(スチレンブタジエンゴム))が最も適している。
- [0015] 保護カバーは、例えばかしめ加工によりセル構造体に一体的に取り付けられるかしめ部を有することができる。このかしめ部をセル構造体の周縁部にかしめ加工して保護カバーをセル構造体に固定する場合には、保護カバーの中央部を締め付けて押

圧することができない。このため、セル構造体から保護カバーに熱が伝わると、保護カバーの中央部が凸状に熱膨張変形する。しかし、本発明では蓄熱剤を用いて保護カバーから強制的に熱を奪うため、保護カバーの熱膨張変形が抑制または防止される。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は燃料電池の概要を示す分解斜視図。

[図2A]図2Aは燃料電池をカソード(空気極)側から見て示す外観斜視図。

[図2B]図2Bは燃料電池をアノード(燃料極)側から見て示す外観斜視図。

[図3]図3は燃料電池の内部透視断面図。

[図4]図4は本発明の実施形態の蓄熱剤を内蔵する保護カバーを示す断面図。

[図5A]図5Aは本発明の保護カバーの空気導入孔の位置を概略的に示す分解斜視図。

[図5B]図5Bは従来の保護カバーの空気導入孔の位置を概略的に示す分解斜視図。

[図6]図6は他の実施形態の蓄熱剤を内蔵する保護カバーを示す断面図。

[図7]図7は実施例と比較例とを比べて本発明の蓄熱効果を示す特性線図。

[図8]図8は発電出力の温度依存性を示す特性線図。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、添付の図面を参照して本発明を実施するための種々の形態を説明する。

[0018] (第1の実施の形態)

まず、燃料電池の全体の概要について図1、図2A、図2B、図3を参照して説明する。燃料電池1は、発電部としてのセル構造体10およびセル構造体10のカソード側を覆う主面をもつ保護カバー2を備えている。セル構造体10は、内部に平面配置され直列接続された複数の単位セルを有するものである。単位セルは、図3に示すように、プロトン伝導性の固体電解質膜11、アノード触媒層12およびカソード触媒層13が一体化された膜電極接合体を備え、さらにアノードガス拡散層14、カソードガス拡散層15、正極リード(カソード集電体)16aおよび負極リード(アノード集電体)16bを具備している。

- [0019] 燃料電池1の内部にはシール部材18等によって種々のスペースや間隙が形成されている。それらのスペースや間隙のうち、例えばカソード側のスペースは保湿板26として用いられ、アノード側のスペースは液体燃料収容室27および気化室(図示せず)として用いられる。保湿板26には好ましくは気孔率が例えば20～60%の多孔性フィルムが用いられる。液体燃料収容室27には液受入口21に連通する燃料供給流路19が適所に開口している。液受入口21には例えばバイオネット式のカプラー23が取り付けられ、このカプラー23に図示しない燃料カートリッジのノズルが差し込まれ、液体燃料が液体燃料収容室27に補給されるようになっている。
- [0020] なお、液体燃料には、メタノール水溶液や純メタノール等のメタノール燃料、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、ギ酸、ギ酸水溶液、ギ酸ナトリウム水溶液、酢酸水溶液、水素化ホウ素ナトリウム水溶液、水素化ホウ素カリウム水溶液、水素化リチウム水溶液、エチレングリコール水溶液、ジメチルエーテルなどの水素を含む有機系の水溶液が用いられる。いずれにしても、燃料電池に応じた液体燃料が収容される。
- [0021] 中でもメタノール燃料は、炭素数が1で反応の際に発生するのが炭酸ガスであると共に、低温での発電反応が可能であり、産業廃棄物から比較的容易に製造することができるので好ましい。また、燃料は濃度100%から数%までの範囲で種々の濃度のものを用いることができる。好ましくは、濃度が80%以上の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。従って、各実施形態は濃度が80%以上のメタノールを液体燃料として用いた燃料電池に適用することが好ましい。
- [0022] カソード側の保護カバー2の主面には複数の空気導入孔24が所定ピッチ間隔ごとに開口し、保湿板26にそれぞれ連通している。これらの空気導入孔24は、外気が通過する開口を形成するが、外気の通過を阻害せずに、外部からカソードガス拡散層15への微小あるいは針状の異物の浸入・接触を防止しうるような形状が工夫されている。
- [0023] 図4に示すように、保護カバー2は、発電初期に発生した過剰な熱エネルギーを蓄熱

するための蓄熱剤3を内包している。すなわち、保護カバー2のカバー本体2dには蓋体2cが被せられ、カバー本体2dの凹所と蓋体2cとの間に形成される密閉空間に蓄熱剤3が収容されている。カバー本体2dと蓋体2cとの間にはゴム系材料(例えば、EPDM(エチレンプロピレンゴム)、FKM(フッ素ゴム)、NBR(ニトリルブタジエンゴム)、SBR(スチレンブタジエンゴム))などの耐メタノール性を有するシール材4が挿入され、融解した液状の蓄熱剤3が保護カバー2から外部に漏れ出さないようにシールされている。

[0024] 蓄熱剤3が保護カバー2内に内蔵されているため、単に保護カバー2の外部(カソードとの間)に配置されている場合と比べて、カソード側で発生する熱エネルギーをまず保護カバー2の下部により一度平面方向に拡散して蓄熱剤3に蓄熱されるため、広い範囲にわたり蓄熱され、熱分布を均一とすることができる。

[0025] 蓄熱剤3には炭素数20以上のパラフィン、チオ硫酸ナトリウム水和物、硫酸ナトリウム水和物などを用いることができる。これらの蓄熱剤材料は、表1に示すように融点が30～50℃の範囲にあり、保護カバー2の発電開始前の温度(室温)では固体であり、発電開始後の温度(約60℃)では融解して液体となる。

[0026] 保護カバー2の材料には、ステンレス鋼やニッケル金属などの耐食性に優れた金属材料を用いることが望ましいが、金属材料に限られることなく樹脂材料を用いることもでき、例えばポリエーテルエーテルケトン(PEEK:ヴィクトレックス ピーエルシー社の商標)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などの液体燃料で膨潤等を生じにくい硬質の樹脂を用いてもよい。

[0027] 本実施の形態では、保護カバー2の板厚 t_1 を0.5mm、シール材4の厚み t_2 を0.2mm、蓄熱剤3の厚み t_3 を1.0mmとした。なお、蓄熱剤3の厚み t_3 は0.8～3.0mmの範囲内で適宜変えることができる。

[0028] アノードガス拡散層14から負極リード16bに電子を取り出して、発電エネルギーの効率の良い利用を可能とするために、所定空間の気化室(図示せず)を形成している。気化室(図示せず)は液体燃料収容室27に隣接して設けられ、両者の間は気液分離膜(図示せず)により仕切られている。なお、気液分離膜は、多数の細孔を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)シートからなり、液体燃料を遮断し、燃料ガスを透過

させるものである。

[0029] 液体燃料収容室27は、アノード側保護カバーとしての筐体外装板25および液体燃料供給フレームによって周囲を規定される所定容量のスペースからなり、このスペースの適所(例えば燃料タンクの側面)において液受入口21が開口している。液受入口21には例えばバイオネット式のカプラー23が取り付けられ、燃料を補給するときを除いて、カプラー23により燃料供給口21が閉鎖されている。この燃料電池本体側のカプラー23は別体の燃料カートリッジ側のカプラー(図示せず)が液密に係合され得るような形状に形成されている。例えば燃料カートリッジ側カプラーの溝(図示せず)を燃料電池本体側のカプラー23の突起に係合させて案内しながら、燃料カートリッジ側カプラーを燃料本体側カプラー23のなかに押し込むと、内蔵バルブが開いてカートリッジ側の流路が燃料電池本体側の流路に連通し、燃料カートリッジの内圧によって液体燃料(メタノール液など)が輸送チューブを通して液受入口から液体燃料収容室27内に流入するようになっている。

[0030] 液体燃料収容室27内には液体燃料含浸層(図示せず)が収容されていてもよい。液体燃料含浸層には例えば多孔質ポリエステル繊維、多孔質オレフィン系樹脂等多硬質繊維や、連続気泡多孔質体樹脂を用いることが好ましい。液体燃料含浸層は、気液分離膜(図示せず)と燃料供給口21が形成された液体燃料供給フレームとの間に配置され、燃料タンク内の液体燃料が減少した場合や燃料電池本体が傾斜して載置され燃料供給が偏った場合においても、気液分離膜に均質に燃料供給され、その結果、アノード触媒層14に均質に気化された液体燃料を供給することが可能となる。ポリエステル繊維以外にも、アクリル酸系の樹脂などの各種吸水性ポリマーにより構成してもよく、スポンジまたは繊維の集合体など液体の浸透性を利用して液体を保持することができる材料により構成する。本液体燃料含浸部は、本体の姿勢に関わらず適量の燃料を供給するのに有効である。

[0031] 気化室(図示せず)は、スペーサと気液分離膜(図示せず)とによって周囲を規定されている。スペーサの上面において複数の気化燃料供給口が開口している。これらの気化燃料供給口は、負極リード16bを貫通し、アノードガス拡散層14の側にそれぞれ連通している。液体燃料収容室内の液体燃料の一部がガス化すると、その燃料

ガス成分は気液分離膜を通して気化室に入り、さらに気化室から気化燃料供給口を通してアノードガス拡散層14の側に導入され、発電反応に寄与する。

[0032] 燃料電池1の単位セルは、電解質膜11、アノードおよびカソードを備えている。アノードとカソードは電解質膜11を間に挟んで対向配置されている。アノードはアノード触媒層12およびアノードガス拡散層14を有する。

[0033] 電解質膜11は、アノード触媒層12において発生したプロトンのカソード触媒層13に輸送するためのものであり、電子伝導性を持たず、プロトンを輸送することが可能な材料により構成されている。例えば、ポリパーフルオロスルホン酸系の樹脂膜、具体的には、デュポン社製のナフィオン膜、旭硝子社製のフレミオン膜、あるいは旭化成工業社製のアシプレックス膜などにより構成されている。なお、ポリパーフルオロスルホン酸系の樹脂膜以外にも、トリフルオロスチレン誘導体の共重合膜、リン酸を含浸させたポリベンズイミダゾール膜、芳香族ポリエーテルケトンスルホン酸膜、あるいは脂肪族炭化水素系樹脂膜などプロトンを輸送可能な電解質膜11を構成するようにしてもよい。

[0034] アノード触媒層12は、ガス拡散層14を介して供給される燃料を酸化して燃料から電子とプロトンとを取り出すものであり、アノード触媒層12とガス拡散層14とが積み重ねられた積層構造をなしている。アノード触媒層12は、例えば、触媒を含む炭素粉末により構成されている。触媒には、例えば、白金(Pt)の微粒子、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、ルテニウム(Ru)あるいはモリブデン(Mo)などの遷移金属あるいはその酸化物あるいはそれらの合金などの微粒子が用いられる。但し、触媒をルテニウムと白金との合金により構成するようにすれば、一酸化炭素(CO)の吸着による触媒の不活性化を防止することができるので好ましい。

[0035] また、アノード触媒層12は、電解質膜11に用いられる電解質を含むほうがより望ましい。発生させたプロトンの移動を容易とするためである。アノードガス拡散層14は、例えば多孔質の炭素材料よりなる薄膜で構成され、具体的にはカーボンペーパーまたは炭素繊維などで構成されている。

[0036] なお、アノードガス拡散層14の電解質膜11とは反対側の面には集電体16bが配置されており、この集電体16bの端部より負極リードとして外方に延び出している。こ

の集電体は、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(SUS)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をそれぞれ使用することができる。

[0037] カソードはカソード触媒層13およびカソードガス拡散層15を有する。カソード触媒層13は、酸素を還元して、電子とアノード触媒層12において発生したプロトンとを反応させて水を生成するものであり、例えば上述のアノード触媒層12及びガス拡散層14と同様に構成されている。すなわち、カソードは、固体電解質膜11の側から順に触媒を含む炭素粉末よりなるカソード触媒層12と多孔質の炭素材料よりなるカソードガス拡散層15（ガス透過層）とが積み重ねられた積層構造をなしている。カソード触媒層13に用いられる触媒はアノード触媒層12のそれと同様であり、アノード触媒層12が固体電解質膜11に用いられる電解質を含む場合があることもアノード触媒層12と同様である。なお、カソードガス拡散層15の電解質膜11とは反対側の面には集電体16aが配置されており、この集電体16aの端部より正極リードとして外方に延び出している。

[0038] 図5Aおよび図5Bにおいて、本発明の空気導入孔の配置を分かりやすく説明するため空気導入孔の数を実際よりも減らして示した便宜上の配置で説明する。

[0039] 本実施形態の燃料電池1では、図5Aに示すように、保護カバー2の中央部分に比べて外周部に空気導入孔24を集中して配置している。このように保護カバー2の周辺部に空気導入孔24を高密度に配置しているので、保護カバー2の内部に收容された蓄熱材3の熱容量を中央部で大きく、周辺部で小さくすることができる。発熱した熱エネルギーはセル構造体の中央部で大きく、これに近接対面する保護カバー2は周辺部よりも中央部のほうがより多くの熱エネルギーを受けるので、本構成により保護カバー2全体の温度均一性を向上させることができる。

[0040] これに対して、従来の燃料電池100では、図5Bに示すように、保護カバー2に空気導入孔24を等間隔で配置している。従来タイプの燃料電池では9つの空気導入孔24の間隔に疎密がなく、空気導入孔24と空気導入孔24との間は等ピッチ間隔である。このため発電開始からある程度の時間が経過すると、保護カバー2の全体の温度が不均一になるとともに、カソード側の反応熱により保護カバーの中央部分が凸状に

熱膨張変形していた。

[0041] 保護カバー2, 25及び支柱29は、例えばポリエーテルエーテルケトン(PEEK:ヴィクトレックス ピーエルシー社の商標)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、などの液体燃料で膨潤等を生じにくい硬質のプラスチックでつくることが望ましいが、耐食性に優れたコーティングを施せばステンレス鋼やニッケル金属などの耐食性に優れた金属材料でつくことも可能である。保護カバー2を金属材料とする場合は、同一電池容器内に配置されているそれぞれの負極同士が短絡しないように図示しない絶縁部材を負極相互間に挿入する必要がある。

[0042] (第2の実施の形態)

図6を参照して第2の実施の形態について説明する。なお、本実施の形態が上記第1の実施の形態と重複する部分の説明は省略する。

[0043] 第2の実施形態では保護カバー2Aに内包される蓄熱剤3の厚みをセル構造体の発熱部位に応じて変えている。すなわち、蓄熱剤3の厚みを保護カバー2Aの中央部において最も厚くし、保護カバー2Aの周辺部において漸次減少して薄くしている。これにより入熱量の大きい保護カバー中央部分では蓄熱容量が大きく、入熱量の小さい保護カバー周辺部分では蓄熱容量が小さくなり、全体として保護カバー2の熱バランスが良好になる。

[0044] 本実施の形態では、保護カバー2の板厚 t_1 を0.5mm、シール材4の厚み t_2 を0.2mm、蓄熱剤3の最大厚み t を1.0mmとした。なお、蓄熱剤3の厚みの増減の程度はセル構造体10の構成に応じて種々変えることができる。

[0045] 保護カバー2A内部の残りのスペースには断熱材5が充填されている。断熱材5は、内部からの熱を遮断するので、発電初期における保護カバーの異常昇温を防止する効果がある。また、断熱材5の存在により、発電中期～後期において、蓄熱剤3に蓄熱した熱エネルギーを徐々に放出させるので、出力を安定化させるという効果がある。

[0046] (実施例と比較例)

表1に種々の実施例および比較例の蓄熱剤の融点(°C)と融解熱(kJ/kg)をそれぞれ示す。パラフィン、融点が室温より少し高い温度域にあり、ほどほどの融解熱量

を示し、容易に入手でき、低価格であるなど種々の点で優れている。さらに、パラフィン²²は、万一外部に漏れ出した場合であっても、毒性がなく安全性が高いという優れた特性を有する。このようにパラフィンは本発明の蓄熱剤に最も適した材料の1つであるといえる。

[0047] 実施例1のパラフィン(C₂₂H₄₆)は、融点(44℃)が燃料電池の発電初期における過熱温度を下回り、しかも融解熱(157kJ/kg)がほどほどの大きさであるため、十分な蓄熱量を保有させることができる。

[0048] 実施例2のパラフィン(C₂₀H₄₂)は、実施例1より融点(36.4℃)は低いが、融解熱(247kJ/kg)が大きいので、発電初期において所望レベルの熱量を蓄熱しておき、その蓄熱した熱エネルギーを発電中期～後期において徐々に費消して燃料電池の温度低下を抑制し、出力の低下を防ぐことができる。

[0049] 一方、比較例1のパラフィン(C₁₈H₃₈)は、融点(28.2℃)が低く、室温に近いので、蓄熱した熱エネルギーを発電中期～後期に徐々に費消させることができず、所望の蓄熱効果を奏することができない。

[0050] パラフィンの他に、チオ硫酸ナトリウムや硫酸ナトリウムなどの種々の水和物を本発明の蓄熱剤に用いることができる。これらの水和物は、融点が室温より少し高い温度域にあり、ほどほどの融解熱量を示すので、本発明の蓄熱剤に用いるのに適している。

[0051] 実施例3のチオ硫酸ナトリウム水和物(Na₂S₂O₃・5H₂O)は、融点(48℃)が燃料電池の発電初期における過熱温度を下回り、しかも融解熱(197kJ/kg)がほどほどの大きさであるため、十分な蓄熱量を保有させることができる。このチオ硫酸ナトリウム水和物と実施例1のパラフィン(C₂₂H₄₆)は、融点が室温(23±1℃)よりほどほどに高いため蓄熱剤に適した材料であり、優れた蓄熱効果を得ることができる。

[0052] 実施例4の硫酸ナトリウム水和物(Na₂SO₄・10H₂O)は、実施例3より融点(32.4℃)は低いが、融解熱(251kJ/kg)が大きいので、発電初期において所望レベルの熱量を蓄熱しておき、その蓄熱した熱エネルギーを発電中期～後期において徐々に費消して燃料電池の温度低下を抑制し、出力の低下を防ぐことができる。

[0053] 一方、比較例2の塩化カルシウム水和物(CaCl₂・6H₂O)は、融点(29.7℃)が低く

、室温に近い場合、蓄熱した熱エネルギーを発電中期～後期に徐々に消費させることができず、所望の蓄熱効果を奏することができない。

[0054] これとは逆に、比較例3の酢酸ナトリウム水和物($\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)は、融点(58℃)が高く、燃料電池の発電初期における過熱温度に近い場合、その全量が必ず液化するとは限らないので、所望の蓄熱効果を奏することができない。

[表1]

表 1

	蓄熱剤	組成	融点 (℃)	融解熱 (kJ/kg)
実施例 1	パラフィン	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	44	157
実施例 2	パラフィン	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	36.4	247
実施例 3	チオ硫酸ナトリウム水和物	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	48	197
実施例 4	硫酸ナトリウム水和物	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32.4	251
比較例 1	パラフィン	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	28.2	243
比較例 2	塩化カルシウム水和物	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29.7	192
比較例 3	酢酸ナトリウム水和物	$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	58	264

[0055] 図6に示すように、発熱量に応じて蓄熱剤3の量を変えるようにしてもよい。すなわち、発熱量の大きい電池中央部では蓄熱剤の厚み t_4 を厚くし、発熱量の小さい電池周辺部では蓄熱剤の厚み t_4 を薄くする。このように保護カバー2の部位ごとに蓄熱剤3の量を変えることにより、保護カバー2全体の温度均一性を実現することができる。

[0056] 図7は、横軸に運転開始からの経過時間(hr)をとり、縦軸に燃料電池の保護カバー表面の温度(℃)をとって、実施例と比較例の燃料電池において保護カバー表面温度の経時変化をそれぞれ調べた結果を示す特性線図である。温度はデジタル表面温度計を用いて保護カバーの中央部において測定した。図中の特性線Aは本発明に係る実施例1の結果を、特性線Bは比較例1の結果をそれぞれ示した。

[0057] 図から明らかなように、蓄熱剤3を保護カバーに内包させることにより、起動時または燃料注入時にセル内部で急激な温度上昇を生じる場合であっても、保護カバー2

の表面温度は40℃以下を維持することができた。また、蓄熱剤3の蓄熱効果により、その後においても急激な温度低下が起こらず、発電出力の低下を有効に防ぐことができた。

[0058] 本発明によれば、良好な電池性能が安定して得られるようになり、ノートパソコン、携帯電話、携帯オーディオ、携帯ゲーム機などのコードレス携帯機器などの電源としてばらつきの少ない出力特性を得ることができる。また、本発明によれば、発電初期に保護カバーの表面が異常昇温しなくなるので、周辺部材への熱的影響が緩和され、ひいては出力特性を改善することができる。

[0059] 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。

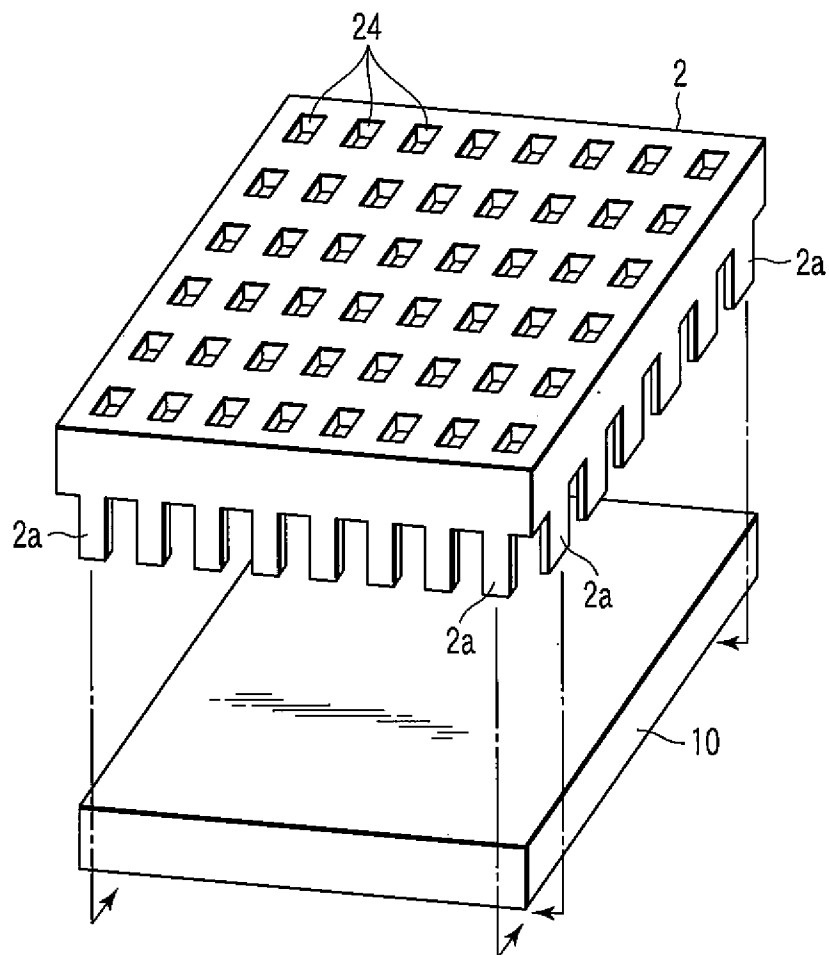
[0060] 例えば、上記した説明では、燃料電池の構成として膜電極接合体(MEA)の下部に液体燃料収容室を有する構造で説明したが、燃料収容部から膜電極接合体への燃料の供給は流路を配して接続された構造であってもよい。また、燃料電池本体の構成としてパッシブ型の燃料電池を例に挙げて説明したが、アクティブ型の燃料電池、さらには燃料供給など一部にポンプ等を用いたセミパッシブと称される型の燃料電池に対しても本発明を適用することができる。セミパッシブ型の燃料電池は、燃料収容部からMEAに供給された燃料は発電反応に使用され、その後循環して燃料収容部に戻されることはない。セミパッシブ型の燃料電池は、燃料を循環しないことから、従来の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、燃料電池は、燃料の供給にポンプを使用しており、従来の内部気化型のような純パッシブ方式とも異なる。このため、燃料電池は、上述したようにセミパッシブ方式と呼称される。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MEA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ものである。

[0061] また、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。

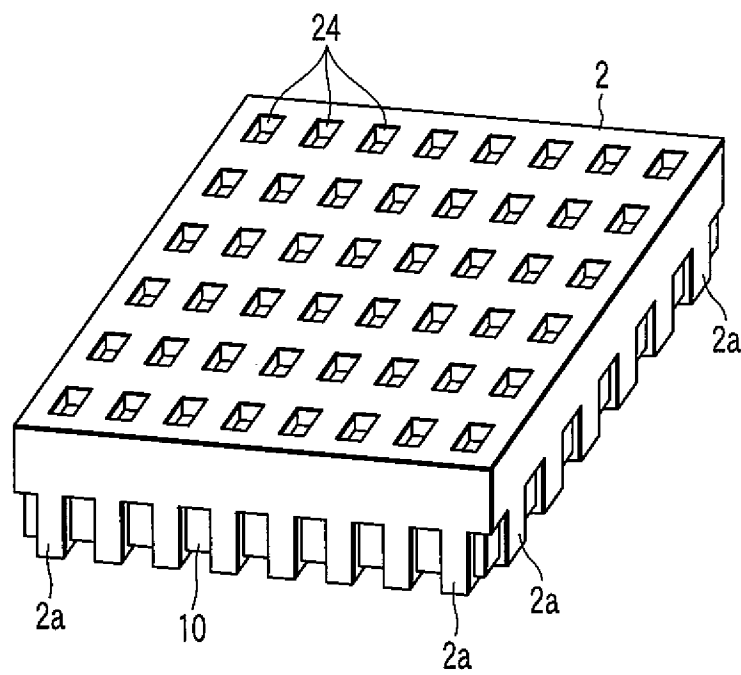
請求の範囲

- [1] カソード触媒層とアノード触媒層との間にプロトン伝導膜を配置してなる膜電極接合体を有するセル構造体と、このセル構造体のカソード側に空気を供給するための空気導入孔が開口する主面を有する保護カバーと、を具備する燃料電池であつて、
前記保護カバーの主面に内蔵され、発電反応によりカソード側で発生する熱エネルギーを吸収・蓄積・放出する蓄熱剤と、
を具備することを特徴とする燃料電池。
- [2] 前記空気導入孔は、前記保護カバー主面の中央部で疎になるように該空気導入孔の相互間距離が長く、前記保護カバー主面の周辺部で密になるように該空気導入孔の相互間距離が短く配置されていることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。
- [3] 前記蓄熱剤は、前記保護カバー主面の中央部で容量が最大であり、前記保護カバー主面の中央部から周辺部に向けて容量が漸次減少するような容量分布をもつことを特徴とする請求項1記載の燃料電池。
- [4] 前記保護カバーは、前記蓄熱剤を収容する開口された収容部を有するカバー本体と、前記カバー本体の前記開口を覆って前記保護カバーの主面の一部を形成する蓋体とを有することを特徴とする請求項1記載の燃料電池。
- [5] 前記保護カバーの前記カバー本体と前記蓋体との間に介装され、前記蓄熱剤が漏れ出さないようにするシール材を有することを特徴とする請求項4記載の燃料電池。
- [6] 前記蓄熱剤は、融点が30～50℃の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。
- [7] 前記アノード触媒層に供給される液体燃料がメタノール燃料であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。
- [8] 前記メタノール燃料はメタノール濃度が80%以上のメタノール水溶液または純メタノールであることを特徴とする請求項7記載の燃料電池。

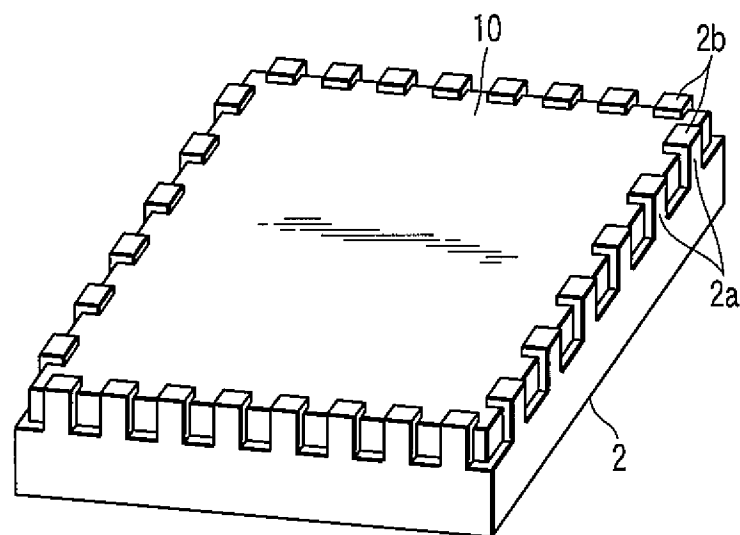
[図1]



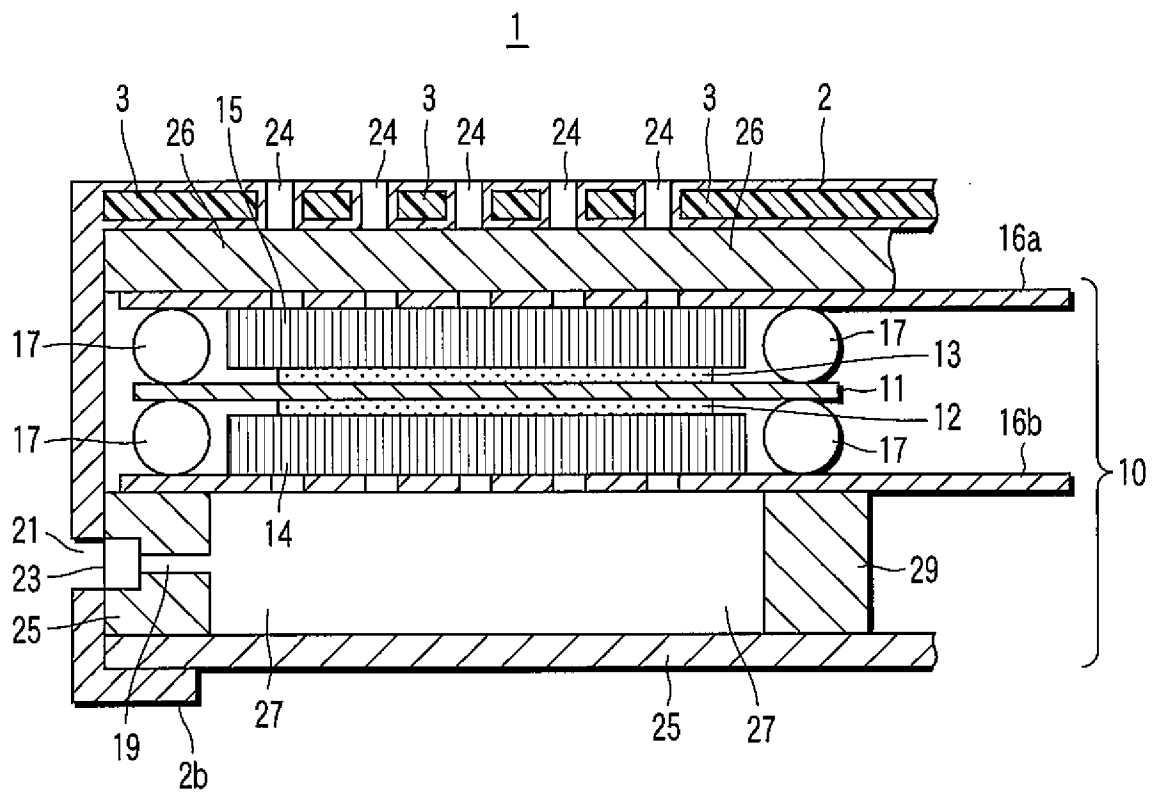
[図2A]



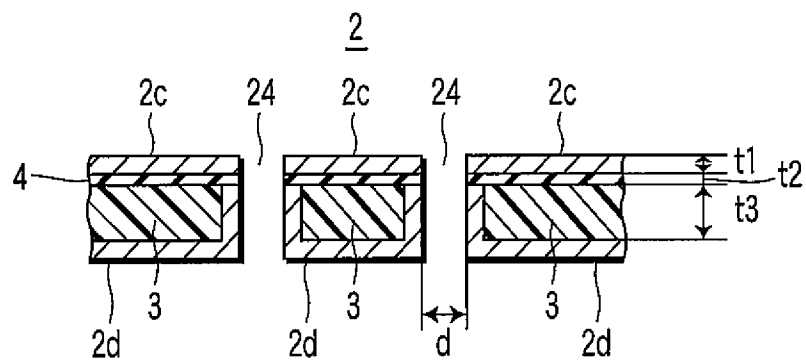
[図2B]



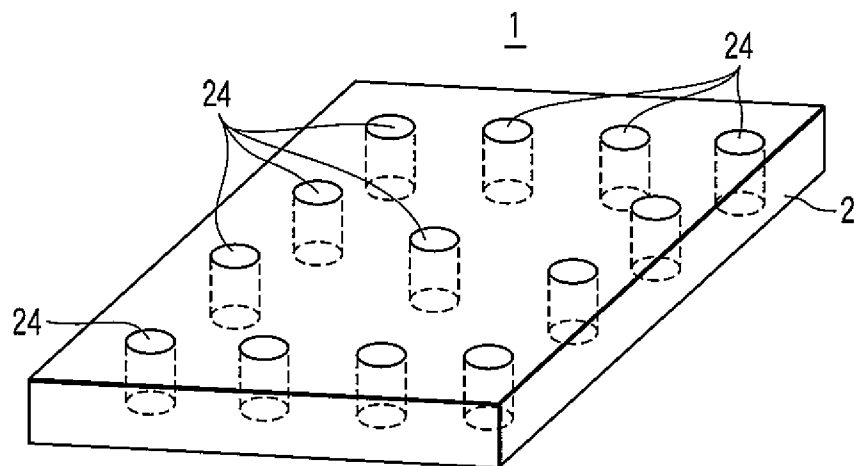
[図3]



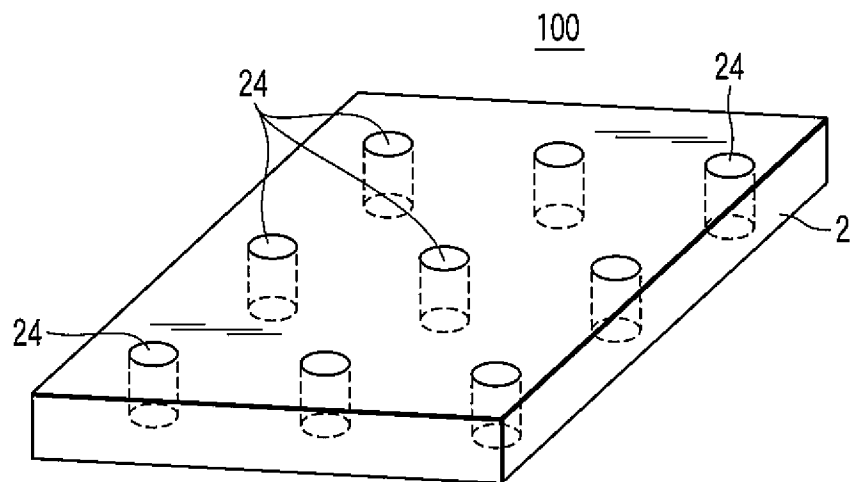
[図4]



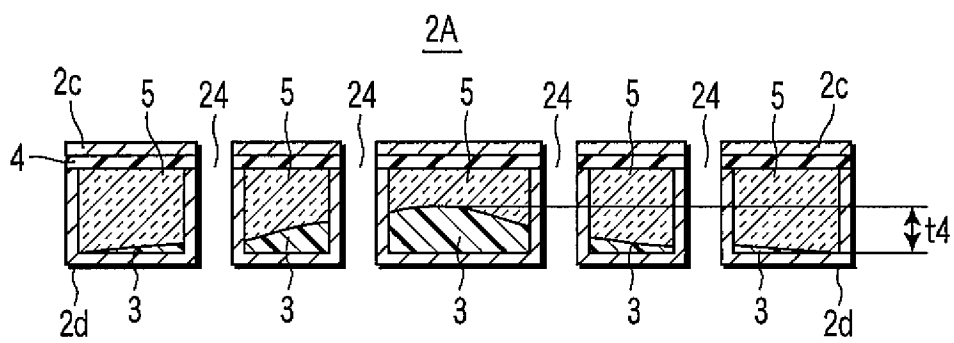
[図5A]



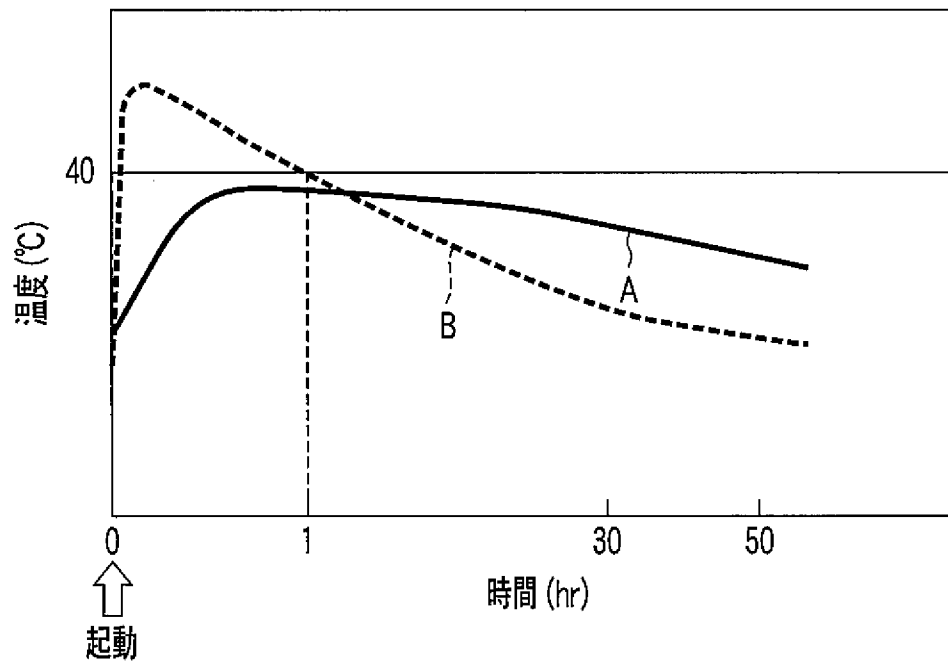
[図5B]



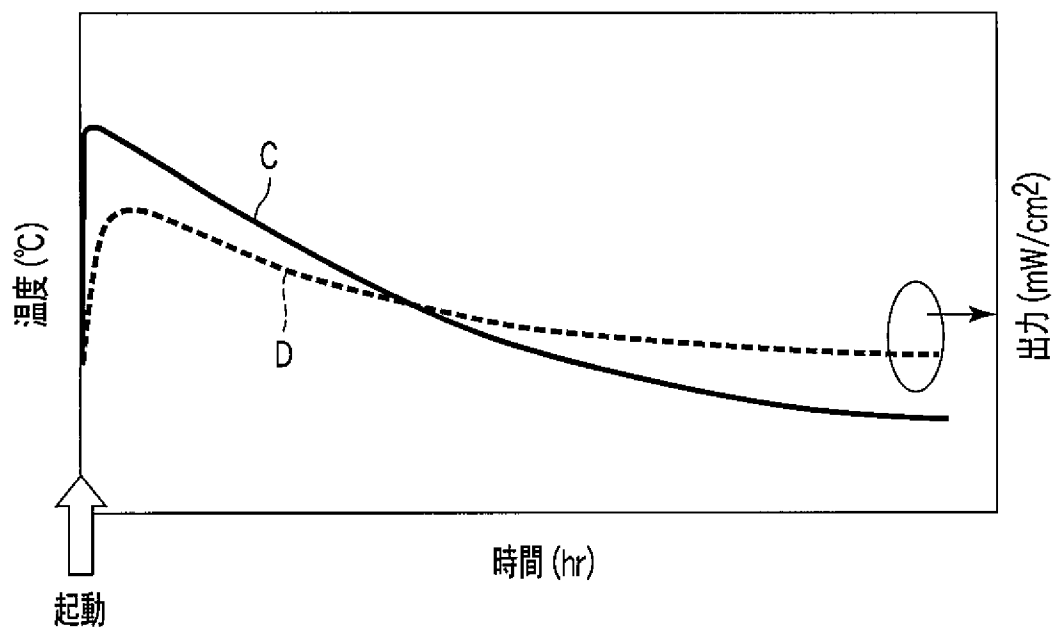
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/04(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i, H01M8/24(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)

H01M8/04, H01M8/10, H01M8/24

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
X Y A	JP 2004-186097 A (Sharp Corp.), 02 July, 2004 (02.07.04), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0007] to [0011]; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1, 4-6 7, 8 2, 3
Y A	JP 2006-134808 A (Fujitsu Ltd.), 25 May, 2006 (25.05.06), Par. No. [0027]; Fig. 10 (Family: none)	7, 8 1-6
A	JP 2005-135647 A (Fujitsu Ltd.), 26 May, 2005 (26.05.05), (Family: none)	1-8

☒ 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 August, 2007 (07.08.07)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2007 (21.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060812

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-71312 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), (Family: none)	1-8
A	JP 2006-40804 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 09 February, 2006 (09.02.06), (Family: none)	1-8
A	JP 2004-247096 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 02 September, 2004 (02.09.04), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. H01M8/04(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i, H01M8/24(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. H01M8/04, H01M8/10, H01M8/24

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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
X Y A	JP 2004-186097 A（シャープ株式会社）2004.07.02, 請求項1-5、 【0007】-【0011】、図1-3（ファミリーなし）	1,4-6 7,8 2,3
Y A	JP 2006-134808 A（富士通株式会社）2006.05.25, 【0027】、図 10（ファミリーなし）	7,8 1-6
A	JP 2005-135647 A（富士通株式会社）2005.05.26（ファミリーなし）	1-8

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 07.08.2007	国際調査報告の発送日 21.08.2007
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100-8915 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） 須田 裕一 電話番号 03-3581-1101 内線 3477
	4X 3558

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 2004-71312 A (東京瓦斯株式会社) 2004.03.04 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2006-40804 A (日産自動車株式会社) 2006.02.09 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-247096 A (日産自動車株式会社) 2004.09.02 (ファミリーなし)	1-8