

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-40281

(P2010-40281A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)	
H O 1 M	8/02	(2006.01)	H O 1 M	8/02	E	5 H O 1 8
H O 1 M	4/86	(2006.01)	H O 1 M	4/86	H	5 H O 2 6
			H O 1 M	8/02	R	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-200548 (P2008-200548)	(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	平成20年8月4日 (2008.8.4)		株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(74) 代理人	100075812
			弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝
		(72) 発明者	秋 田 征 人
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

最終頁に続く

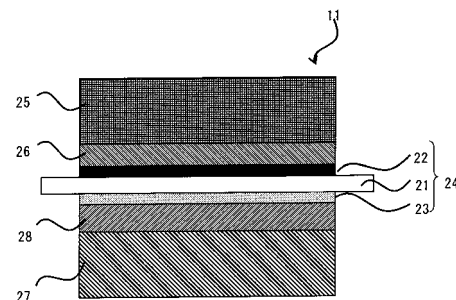
(54) 【発明の名称】 直接型メタノール型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】高出力、低 α 、および高効率を維持しつつ発電寿命を向上させた燃料電池の提供。

【解決手段】電解質膜と、アノード電極と、カソード電極とからなる起電単位部材を含む燃料電池。アノード電極は2つの撥水性多孔質層を有し、そのうち電解質膜から遠い撥水性多孔質層25はもうひとつの撥水性多孔質層26よりガス透過性が低くなっている。また、前記起電部材のアノード電極側燃料流路の流路面積がアノード触媒層の面積に占める割合が高くなっている。

【選択図】図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質膜と、

前記電解質膜の一方の面に、前記電解質膜側から順に、アノード触媒層、第 2 の撥水性多孔質層、および第 1 の撥水性多孔質層を具備し、前記第 1 の撥水性多孔質層のガス透過性が第 2 の撥水性多孔質層のガス透過性よりも低いものであるアノード電極と

前記電解質膜の反対側の面に、前記電解質膜側から順に、カソード触媒層、および第 3 の撥水性多孔質層を具備したカソード電極と

を具備した起電部材単位を具備し、

前記起電部材のアノード電極側の表面に燃料流路が、前記起電部材のカソード電極側の表面に空気流路が配置されており、

前記アノード触媒層の面積に対する前記燃料流路の面積の比率が 50 ~ 90 %であることを特徴とする、直接型メタノール燃料電池。

【請求項 2】

前記第 1 の撥水性多孔質層の気体透過度が、 $1.4 \times 10^{-5} \sim 2.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ である、請求項 1 に記載の直接型メタノール燃料電池。

【請求項 3】

前記第 2 の撥水性多孔質層の気体透過度が、 $1.3 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ である、請求項 1 または 2 に記載の直接型メタノール燃料電池。

【請求項 4】

前記燃料流路の面積に対する前記空気流路の面積の比が 1.07 ~ 0.93 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の直接型メタノール燃料電池。

【請求項 5】

前記第 3 の撥水性多孔質層が、前記第 1 の撥水性多孔質層と同種の材料により形成されている、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の直接型メタノール燃料電池。

【請求項 6】

前記カソード電極が、さらにガス拡散層を具備している、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の直接型メタノール燃料電池。

【請求項 7】

前記第 1 の撥水性多孔質層が、多孔質シート状支持体上に炭素粉末と撥水性ポリマーとを含んだスラリーを塗布した後、焼成することにより形成されたものである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の直接型メタノール燃料電池。

【請求項 8】

前記第 1 の撥水性多孔質層の厚さが、100 μm 以上である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の直接型メタノール燃料電池。

【請求項 9】

電解質膜と、

前記電解質膜の一方の面に、前記電解質膜側から順に、アノード触媒層、第 2 の撥水性多孔質層、および第 1 の撥水性多孔質層を具備し、前記第 1 の撥水性多孔質層のガス透過性が第 2 の撥水性多孔質層のガス透過性よりも低いものであるアノード電極と

前記電解質膜の反対側の面に、前記電解質膜側から順に、カソード触媒層、および第 3 の撥水性多孔質層を具備したカソード電極と

を具備した起電部材単位を具備し、

前記第 1 の撥水性多孔質層の気体透過度が、 $1.4 \times 10^{-5} \sim 2.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ である起電部材。

【請求項 10】

前記第 3 の撥水性多孔質層が、前記第 1 の撥水性多孔質層と同種の材料により形成されている、請求項 10 に記載の起電部材。

10

20

30

40

50

【請求項 11】

前記カソード電極が、さらにガス拡散層を具備している、請求項 9 または 10 に記載の起電部材。

【請求項 12】

前記第 1 の撥水性多孔質層の厚さが、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上である請求項 9 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の起電部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、直接メタノール型燃料電池に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

ここ近年、リチウムイオンバッテリーに代わる小型のポータブル電源の一つとして、燃料電池がその開発対象とされている。そのなかでも特に直接メタノール型燃料電池（以下、DMFC という）は、燃料の取扱の簡便さや運転温度の観点で注目されている。

【0003】

DMFC の内部で起こる基本反応は、以下のとおりである。

アノード電極： $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ （式 1）

カソード電極： $(3/2)\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ （式 2）

【0004】

20

式 1 に示される通り、アノード電極における反応で必要となる反応原料はメタノールと水である。このアノード電極における反応によって、例えば白金とルテニウムを主とする合金触媒の存在下、各 1mol のメタノールと水から 1mol の二酸化炭素、 6mol のプロトンと 6mol の電子が生成される。電子は外部電気回路を経由させることにより電力出力として利用される。

【0005】

また、式 2 に示される通り、カソード電極における反応で必要となる反応原料（反応物）は酸素、プロトン、および電子である。 6mol の電子は、アノード極で発生し、プロトン伝導性を有する電解質膜を経由して移動してきた 6mol のプロトンとカソード電極で反応し、 3mol の水を生成する。すなわち DMFC は、理論的には、燃料としてメタノールと水との混合物（モル比として $\text{MeOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ ）をアノード電極へ供給することにより発電を行うことができる。

30

【0006】

ここでプロトンを通すことができる電解質として種々のものが知られているが、一般にプロトン伝導性の高いものにおいては、同時に水分子の拡散性（透過性）も高い傾向がある。発電時、カソード電極において生成した水は、供給される空気などのガス中に蒸発し、乾燥する傾向にある。カソード電極が乾燥すると、水透過性の高いプロトン伝導性電解質を通して、アノード電極からカソード電極への水の拡散移動が引き起こされる。この水の移動が多すぎると、プロトン伝導性を維持するための電解質中の水の欠乏が引き起こされ、プロトン抵抗の増大即ち電力出力の低下に繋がる。

40

【0007】

このような観点から、種々の電解質が検討されている。しかし、これまでのところ、プロトン伝導性は高く、かつ水（又はメタノール）の透過性がほとんど無い、という電解質は見出されていない。すなわち、現実にはメタノールと水を化学量論的に等モル含まれた燃料を用いて発電を行うと、メタノールとホルムアルデヒドなどの副生成物が高濃度に反応生成物中に含まれるようになるか、低効率での運転を強いられるか、もしくは発電運転制御に大きな労力が必要となる。

【0008】

水の欠乏を解決するためには、単純に燃料中の水の比率を多くする（メタノール濃度を小さくする）ことが考えられる。しかし、カートリッジ（交換式燃料容器）から直接燃料

50

を電極に供給するシステムではカートリッジ単位体積あたりのエネルギー密度が小さくなるという問題が発生する。さらにこのような構成では、水が多量に電解質膜を通過してカソードへ移動する（以下、水のクロスオーバーということがある）ため、カソード電極側で水を回収する機構を設ける必要が生じる。

【0009】

これらのDMFCに係る「水の管理」と「高出力」の両方を満足する方法として、本発明者らは、アノード電極側のアノード流路とアノード触媒層の間に150μm以上の厚みを有する多孔質層（Micro Porous Layer、以下MPLという）を挿入することで、高出力かつ非水回収のDMFCに適用できる膜電極接合体（Membrane Electrode Assembly：以下、MEAという）を開発した（特許文献1）。このような水回収が不要なMEAを、以下「低α型MEA」という。α値とは、水の透過量の定義の一つであり、運転時にカソードから排出される水の量から発電による生成水とクロスオーバーしたメタノールの酸化により生成する水を除き、それをプロトンの移動量で割ったものである。より具体的には、α値は次式で表されるものである。

10

【数1】

$$\alpha = \frac{m_a}{\left(\frac{3600AI}{F} \right)}$$

ここで、 m_a はプロトンの移動に伴伴される水の量（mol/h）、Aは起電部単位的面積（cm²）、Iは一定負荷電流密度（A/cm²）、Fはファラデー定数であり96500とする。

20

α値が低いということは、カソードへの水の移動が少ないことを意味する。

【0010】

従来のMEAは、アノード電極側には液体の透過性が低く、かつ厚みの薄いMPLを配置するか、あるいはこのようなMPLは配置しないか、のいずれかの構成であった。このようなDMFCは、非常に高いα値を示す傾向にある。ゆえに、カソード電極側における水の滞留量が多くなるため、発電理論量よりはるかに多くの空気（酸素）を供給しなければならないという問題点があった。

【0011】

30

この問題に対し、特許文献1におけるMEAは、カソード触媒層への液体成分のクロスオーバーをほぼ阻止しつつ、カソード触媒層での水蒸気濃度を高く保つことができる。このため、不必要なカソード側への水の移動も制限することが出来る。すなわち、特許文献1におけるMEAを用いた場合には、従来のような過大な空気の供給は不要となる。

【0012】

しかし、上記対処を施した場合においても、以下の問題が残る。まず、DMFCは水素ガスよりも反応速度の遅いメタノールを燃料として用いる。このため、実用的な出力を得るには、カソード電極およびアノード電極のいずれにも多量の貴金属触媒が必要である。一般に、水素ガスを触媒に供給するタイプの固体高分子膜型燃料電池（以下、PEMFCという）に比べて、DMFCは10倍前後の貴金属触媒を使用する。よってDMFCはアノード触媒層がPEMFCに比較して非常に厚くなる。このようにアノード触媒層が厚いことにより、酸素および燃料ガスの拡散性がPEMFCに比べて大きく阻害され、寿命が非常に短くなっている。

40

【特許文献1】特開2008-84538号公報

【非特許文献1】G. Q. Lu, et al Electrochimica Acta 49 (2004) 821~828

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上記問題点に鑑み、本発明は、触媒量と空気供給量に制限がある場合においても、高い

50

出力と長い寿命を両立する起電部材およびこの起電部材を用いた直接メタノール型燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の一実施態様による直接型メタノール燃料電池は、
電解質膜と、

前記電解質膜の一方の面に、前記電解質膜側から順に、アノード触媒層、第2の撥水性多孔質層、および第1の撥水性多孔質層を具備し、前記第1の撥水性多孔質層のガス透過性が第2の撥水性多孔質層のガス透過性よりも低いものであるアノード電極と

前記電解質膜の反対側の面に、前記電解質膜側から順に、カソード触媒層、および第3の撥水性多孔質層を具備したカソード電極と
を具備した起電部材単位を具備し、

前記起電部材のアノード電極側の表面に燃料流路が、前記起電部材のカソード電極側の表面に空気流路が配置されており、

前記アノード触媒層の面積に対する前記燃料流路の面積の比率が50～90%であることを特徴とするものである。

【0015】

本発明の他の一実施態様による起電部材は、
電解質膜と、

前記電解質膜の一方の面に、前記電解質膜側から順に、アノード触媒層、第2の撥水性多孔質層、および第1の撥水性多孔質層を具備し、前記第1の撥水性多孔質層のガス透過性が第2の撥水性多孔質層のガス透過性よりも低いものであるアノード電極と

前記電解質膜の反対側の面に、前記電解質膜側から順に、カソード触媒層、および第3の撥水性多孔質層を具備したカソード電極と
を具備した起電部材単位を具備し、

前記第1の撥水性多孔質層の気体透過度が、 $1.4 \times 10^{-5} \sim 2.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ であることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、触媒量と空気供給量に制限がある場合においても、高い出力と長い寿命を両立する起電部材およびこの起電部材を用いた直接メタノール型燃料電池を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

図1および図2は本発明による第1の実施の形態に係る直接メタノール型燃料電池の立面断面図および平面断面図を示すものである。図1中のA及びBの記号は、図2中に示すA及びBの記号に対応する面における断面図であることを示している。

【0018】

直接メタノール型燃料電池(DMFC)1には、起電部単位11が設けられている。起電部単位11のアノード触媒層側には燃料を供給するための燃料供給口12が設けられたアノード側燃料流路板13が設けられている。また、起電部単位11のカソード触媒層側には酸素を含む空気を供給するための空気供給口14が設けられたカソード側流路板15が設けられている。

【0019】

起電部単位11とアノード側流路板13との間、および起電部単位11とカソード側空気流路板15との間には、それぞれパーフルオロアルコキシアルカン(以下、PFAという)製のガスケット16が設けられている。ガスケット16は、起電部単位11とアノード側流路板13との間から燃料、および起電部単位11とカソード側流路板15との間から空気の漏洩を防止するために設けられている。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

アノード側流路板 1 3 には、燃料をアノード触媒層に供給するための燃料流路 1 3 - 1 が設けられている。同様にカソード側流路板 1 5 には、空気をカソード触媒層に供給するための空気流路 1 5 - 1 が設けられている。燃料流路 1 3 - 1 と空気流路 1 5 - 1 は、例えば図 2（代表してアノード側流路板 1 3 を図示）に示す様に、燃料供給口 1 2 から燃料排出口 1 7 に向かってサーペンタイン状に設けられている。燃料流路 1 3 - 1 と空気流路 1 5 - 1 は、起電部単位 1 1 の長手方向側に伸びる平行流路部分 1 3 - 2 と、平行流路部分の流路が 1 本に合流し起電部単位 1 1 の短手方向に伸びる共通流路部分 1 3 - 3 とを有する。具体的には、アノード触媒の断面の大きさが $30 \times 40 \text{ mm}$ である場合、流路の幅は 1.5 mm 、深さは 0.7 mm 、隣り合う流路同士の凸部の幅は 0.5 mm 、長手方向の長さは 37 mm とし、流路は 6 回折り返すことができる。

10

【 0 0 2 1 】

ここで、アノード触媒層の面積に対する燃料流路の面積の比率（％）について説明すると以下の通りである。

【 0 0 2 2 】

図 3 において、アノード側流路板 1 3 には逆 S 字状の燃料流路 1 3 - 1 が形成されている。この流路 1 3 - 1 の破線で囲われた面積が燃料流路の流路面積 S_2 である。すなわち、流路面積とは流路 1 3 - 1 が対向する起電部材 1 1 に対し開口しており、燃料を起電部材に供給可能な面積のことをいう。

次に、この燃料流路 1 3 - 1 をアノード触媒層 2 2 に正投影し、各頂点を結んだ時に最大の面積を有する図形の面積（図 3 においてはハッチングを施した矩形の面積が相当） S_1 がアノード触媒層 2 2 の面積、すなわち、アノード触媒層面積である。

20

そして、アノード触媒層の面積 S_1 に対する燃料流路の面積 S_2 の割合 $r_s = S_2 / S_1 \times 100$ を「アノード触媒層の面積に対する燃料流路の面積の比率（以下、簡単に流路面積比ということがある）」とする。

【 0 0 2 3 】

本発明による DMFC においては、燃料通路の流路面積が、アノード触媒面積の 30 ~ 95 % であることが一般的に必要である。ただし、実用的な範囲を考えた場合、流路面積比率は 50 ~ 90 % とされ、寿命をより延ばすためには 75 ~ 90 % であることが好ましい。流路面積比がこの範囲よりも小さいと触媒機能率と発電寿命が顕著に低下するという問題がある。また、流路面積がこの範囲より大きいと、凸部（リブ部）の肉厚が薄くなり、燃料電池の機械的強度が維持できなくなることがある。さらには、流路直下で発生した電子がリブ部まで移動するまでの電気抵抗値が大きくなるうえ、リブ部の断面積が下がるためにリブ部そのものを電子が通過する際の抵抗値が急激に増大する。また、特に燃料やガスの漏洩を防止するため、燃料電池を積層して締め付けた時に凸部（リブ）が坐屈し、隣接する燃料流路間で燃料がショートカットするなど問題が生じることもある。また、流路を形成する空間に MPL が食い込み、流路が確保できなくなることがある。

30

【 0 0 2 4 】

空気流路の形状は燃料流路の形状と同等とされ、その面積も同等となるのが理想的である。すなわち、電解質膜を介して、燃料流路と空気流路が対称に配置されることで反応効率が最良となるからである。もし、カソード側空気流路の面積よりアノード側燃料流路の面積が大きいと、カソード側の酸素の拡散が至らない領域にまで水とメタノールが過剰に透過してしまうことから発電効率を下げ、アノード側燃料流路の面積よりカソード側空気流路の面積が大きいと、反応が成り立たない領域から不必要に水を蒸発させてしまうため発電効率を下げてしまう。

40

ここで、上記燃料流路と同様に、空気流路の流路面積 S_3 を観念すると、燃料流路の面積 S_2 と空気流路の面積 S_3 は、その差が小さいことが好ましい。具体的には、燃料流路の流路面積 S_2 に対する空気流路の流路面積 S_3 の比（ S_3 / S_2 ）が $1.07 \sim 0.93$ であることが好ましく、実質的に同じ（すなわち比が 1）であることが最も好ましい。一般的に、この比率は 1 となるように設計されるが、実際には製造時に誤差が発生するこ

50

とがあり、たとえば、1.5 mmの流路幅で設計されたときに、0.1 mmの工作誤差があった場合、この範囲となる。

【0025】

アノード側流路板13の起電部単位11とは反対側およびカソード側流路板15の起電部単位11とは反対側には、起電部単位11において発電された電力を外部に接続された電気的負荷へ供給するための端子板18が設けられている。端子板18は金属製の板を用いることができる。

【0026】

端子板18の起電部単位11とは反対側には、ヒータ19が設けられている。ヒータ19は起電部単位11を所定の温度範囲に加熱するために設けられている。

10

【0027】

起電部単位11、アノード側流路板13、カソード側流路板15、ガスケット16、端子板18およびヒータ19は積層され、例えば締め付けボルト等を用いて断熱材20を介して押さえ板40にて締め付けられている。押さえ板40にて締め付けられた結果、燃料流路13-1および空気流路15-1はガスケット16によって燃料および空気の漏洩が防止される。なお、必要に応じて、起電部単位11、アノード側流路板13、カソード側流路板15およびガスケット16の組を複数電気的に直列に配置し、直接メタノール型燃料電池の出力電圧を高くすることができる。

【0028】

図4は、直接メタノール型燃料電池の起電部単位11の詳細な断面図を示すものである。

20

【0029】

起電部単位11には、Catalyst Coated Membrane（以下CCMという）24が設けられている。CCM24には電解質膜21が設けられている。電解質膜21の一方の面には、式1に示す反応を促進するためのアノード触媒層22が設けられている。また、電解質膜21の他方の面には、式2に示す反応を促進するためのカソード触媒層23が設けられている。

【0030】

CCM24は特許文献1の段落[0021]乃至[0026]に記載の方法とほぼ同様の手順を用いて作成することができる。この方法を用いて得られたCCM24の厚みは約80 μmとなった。

30

以下、本発明における厚み測定は、マイクロメータを用い、100 μm/s以下の送り速度においてスピンドル先端が試料に当たり、ラチェットが2回鳴った状態における数値とした。なお、ここではマイクロメータとして株式会社ミットヨ製MDC-25MT（商品名）を用いたが、その他のものであっても同仕様のものであれば用いることができる。

【0031】

アノード触媒層22、カソード触媒23も特許文献1の段落[0021]乃至[0026]に記載の方法とほぼ同様の手順を用いて作成することができる。

【0032】

CCM24のアノード触媒層22側には、第1の撥水性多孔質層として第1のアノードMPL25が設けられている。アノード触媒層22とアノードMPL25の間には、第2の撥水性多孔質層として第2のアノードMPL26が設けられている。ここで、第1のアノードMPL25は第2のアノードMPL26よりも緻密であり、ガス透過性が低いことが必要である。

40

例えば、第1のアノードMPLの気体透過度は $1.4 \times 10^{-5} \sim 2.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ であることが好ましい。そして、これに対して、第2のアノードMPLの気体透過度は、第1のアノードMPLの気体透過度よりも高いものであるが、その気体透過度が $1.3 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ であることが好ましい。ここで、気体透過度の低いMPLを作製するための方法は、特許文献1の特に段落[0037]～[0054]に記載の方法などが

50

挙げられる。

ここで気体透過度は、膜試料の直径 5 mm の円形部分に対し垂直に 50 (cc/min) の乾燥空気を通過させるのに必要な圧力から算出できる。

【0033】

たとえば、特許文献 1 に記載の方法で形成した MPL 25 (厚さ 250 μm)、LT 2300W、LT 2500W、および T P P H - 090 (30 wt %) Wet proofed (それぞれ商品名、すべて E - T E K 社製) の気体透過度は、それぞれ 1.61×10^{-4} 、 1.42×10^{-3} 、 2.98×10^{-3} 、および 1.04×10^{-1} (単位 $\text{cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) であった。

【0034】

上記した第 1 の撥水性多孔質層の気体透過度は、燃料濃度が一般的な 1 M 程度の場合に対応するものである。しかしながら、より高い濃度の燃料を用いる場合には、気体透過度をより低く設定することもできる。理論反応式においてはメタノールと水は等モルで供給されるため (約 10 M)、最大で気体透過度を 10 分の 1 程度に設計することが適当である。一方、燃料濃度が低い場合を考えると、0.6 M 前後が触媒層中で反応が起きる限界とされており、その場合の気体透過度は約 2 倍程度に大きくすることが可能である。

【0035】

更に、それぞれの測定における値のばらつきは部材の製造上の不均一性から、最大で 10 % 程度の誤差を想定した方が良い。

【0036】

ゆえに、本発明における第 1 の撥水性多孔質層の気体透過度は、上記した方法で測定された場合、 $1.4 \times 10^{-5} \sim 2.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ が推奨される。

【0037】

第 2 の撥水性多孔質層の気体透過度は、第 1 の撥水性緻密層の使用濃度の範囲と同様に考え、第 1 の撥水性緻密層の透気度を越えない条件において、 $1.3 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ であることが好ましい。

【0038】

このように、第 1 の撥水性多孔質層の気体透過度を第 2 の撥水性多孔質層の気体透過度よりも低いものとするにより、第 1 の撥水性多孔質層はより緻密 (rigid) になる。気体透過度のより低い、すなわちよりリジッドな層を流路側に配置することにより、多孔質層が流路に食い込むことが少なくなる。この様子を模式的に示すと図 5 の通りである。すなわち、気体透過度の高い層を流路側に配置すると、流路板 13 が圧着された MPL 70 が変形し、図 5 (A) に示したような燃料流路への食い込み 71 が現れる。一方、気体透過度の低い層を流路側に配置すると、図 5 (B) に示すように燃料流路 13 - 1 はその断面が適切な形状に維持され、流路抵抗が低下し、第 1 の撥水性多孔質層、第 2 の撥水性多孔質層への燃料の拡散も適切に行うことが可能となる。

【0039】

CCM 24 のカソード触媒層 23 側には、第 3 の撥水性多孔質層としてカソード MPL が設けられるが、この MPL に多孔質ガス拡散層の機能を兼ねさせた、カソード MPL / カソード電極側多孔質ガス拡散層 (Gas Diffusion Layer、以下 GDL という) 27 を設けることもできる。ここで、カソード側 MPL (第 3 の MPL) には、第 1 の MPL と同じ、緻密な多孔質層を用いることもできる。

【0040】

MPL 25 は、特許文献 1 に記載された方法で作成された、厚さ約 250 μm の MPL を用いた。ここで、MPL 25 (すなわち第 1 の MPL) の厚さは、100 μm 以上であることが好ましく、200 ~ 300 μm であることがより好ましい。MPL 25 は両面に違いを持たせてあり、多孔質となっている面を外側 (アノード流路に当たる面) とした。

【0041】

MPL 26 は、E - T E K 社の LT - 2300 - W を用い、繊維による凹凸が露になっ

10

20

30

40

50

ていない平滑な面をアノード触媒層側に配置した。

【0042】

MPL27は、E-TEK社のLT-2500-Wを用い、繊維による凹凸が露になっていない平滑な面をカソード触媒層側に配置した。

【0043】

MEAは、以上のように配置された3種類のMPLとCCMを、125、10MPaで熱圧着することにより作製した。作製されたMEAの厚さは、約900 μ mとなった。

【0044】

この厚さに作製された起電部単位に対しては、PFA製ガスケット16の厚さをアノード側で400 μ m、カソード側で350 μ mとした。

【0045】

実施例1および比較例1

上記した起電部単位11を1つ用いた、本発明による直接メタノール型燃料電池の発電試験を行った。発電試験を行った直接メタノール型燃料電池100は図4に示すとおり構造を有するものであった。なお、本発明の第1の実施の形態に係る直接メタノール型燃料電池と同一部分は、同一符号で示し、その説明を省略する。

【0046】

温度センサ101、および102はそれぞれアノード側流路板13、カソード側流路板15に設けられた穴に挿入した。温度センサ101はアノード側流路板13の温度を測定するために設けられており、その測定値はアノード側流路板13側に設けられたヒータ19-1を制御するために利用した。同様に、温度センサ102はカソード側流路板15の温度を測定するために設けられており、その測定値はカソード側流路板15側に設けられたヒータ19-2を制御するために利用した。

【0047】

燃料供給口12から、濃度1.0mol/Lのメタノール水溶液燃料を、燃料供給量0.8cc/minで供給した。

【0048】

空気供給口14から、酸素濃度20.5%、湿度30%の空気(酸化剤)を、空気供給量60cc/minで供給した。

【0049】

図示しない温度調節器によりアノード側流路板13およびカソード側流路板15に設けられた温度センサ101、および102で測定される温度がそれぞれ60となるように調整し、空気および燃料の予備加熱は行わなかった。

【0050】

一方で、0.17A/cm²での一定電流負荷運転を行い、カソード側流路板15から液体および気体として排出された所定時間での水分を回収し、その水分重量からプロトン移動に伴う同伴水の量を測定し、それをもとに α 値を算出した。

【0051】

α 値の算出は特許文献1に記載された方法で行った。その結果は表1に示す通りであった。

【0052】

10

20

30

40

【表 1】

表1

	実施例1	比較例1	比較例2
負荷電流密度(mA/cm ²)	170	170	170
MEA面積(cm ²)	12	12	12
燃料濃度(M)	1	1	1.2
燃料供給量(CCM)	0.7	0.8	0.8
空気供給量(CCM)	68	68	68
クロスオーバー率(%)	21	20	16
α 値(クロスオーバー水補正)	0.045	0.278	0.059

10

【0053】

実施例1において流路の幅は、カソード側およびアノード側のいずれも1.5mm、凸部(リブ部)の幅は0.5mmと、アノード触媒層の面積に対する流路面積の比率を75%とした。一方、比較例では流路の幅は流路の幅を1.0mm、凸部の幅を1.0mmとし、アノード触媒層の面積に対する流路面積の比率を50%とした。この場合の電流電圧特性は図7に示すとおりであった。

【0054】

実施例1と比較例1とを比較すると、流路部分の面積が違いため燃料供給条件の調整が異なるが、長時間の寿命試験を行った場合の出力電圧の経時変化を測定したところ、図8に示された結果が得られ、1.5mmとした流路幅の広い実施例1は劣化率が比較例1の約半分となっていることが分かる。

20

【0055】

この理由は、以下のように考えられる。図9は、燃料の拡散を考慮に入れた起電部の断面概念図である。運転時には、流路直下には燃料および空気が供給されるが、凸部13直下の領域には原則的に燃料および空気が供給されない。ただし、燃料および空気は流路幅より若干広く拡散しながら触媒層まで浸透していくので、図9のYに示されるような領域に供給される。しかしそれであっても、特に流路と流路との中間に相当する領域X1では、燃料および空気が拡散しにくいいため、触媒層22の、X1の直下における触媒(X2)はほとんど発電反応に寄与できない。

30

【0056】

これに対し、すなわち凸部(リブ)の幅d2を薄くし、領域X1を小さくする、すなわち、流路面積比を大きくすると、これまで有効に使われていなかった触媒(X2)の領域が減少する。これにより、これまで有効に使われていなかった触媒に対して燃料および空気が供給されるようになる。

【0057】

このような構成を採用することにより、起電部材として同じ電流密度を得ている場合であっても、利用されている触媒の量が相対的に多くなる。すなわち、本発明のDMFCは、触媒の負担が小さく、劣化しにくいと解される。

【0058】

比較例2

実施例1に対し、アノード側MPL25と26の位置を交換させたものを作製し、発電試験を行った。作製方法、発電試験方法は実施例1と同様である。比較例2と実施例1での電流電圧特性を比較すると図10に示すとおりであった。また、 α 値等の特性値は表1に示すとおりであった。

40

【0059】

アノードMPL25と26はいずれも高い撥水性を示し、60 前後まではほとんどカソード側へ液体を通さない。しかし両者は構造が異なり、MPL25は26に比べて緻密であるために硬く、気孔度(通気度)が小さい。即ちより緻密で固いMPLを流路側に配置させた方が、高い電圧が得られることが分かる。

50

【 0 0 6 0 】

実施例 2

実施例 1 に対し、更に、カソード側 M P L / G D L 2 7 にも M P L 2 5 と同じ部材を適用した。

【 0 0 6 1 】

M E A の作製手順および発電評価手順は、実施例 1 と同様とした。ただし、実施例 2 においては、縦 1 2 . 5 m m 横 8 0 m m の 1 0 c m ² の細長い M E A 形状とし、流路形状は長手方向に流路が伸びる設計とした。流路幅は実施例 1 と同様に 1 . 5 m m 、凸部幅が 0 . 5 m m 、深さが 0 . 4 m m とした。(流路面積比率として約 7 5 %)

【 0 0 6 2 】

実施例 2 について得られた結果は表 2 に示す通りであった。表 2 には、実施例 2 と同じ M E A 形状であるが、構成を実施例 1 のままとした M E A による D M F C についての結果(実施例 3)もあわせて示されている。

【 0 0 6 3 】

実施例 1 とは M E A 面積等が異なるため運転条件もことなるが、実施例 2 の構成では実施例 3 の構成に比べてほぼ同じ出力のまま α 値が 0 . 1 近く削減できていることが分かる。

【 0 0 6 4 】

これは、実施例 1 において使用されたアノード M P L が、実施例 2 での発電条件においては、出力の低下を大きく引き起こすことなく水蒸気の拡散を抑制しているためであり、

【 0 0 6 5 】

実施例 1 において、D M F C の寿命を延ばすための手段として流路面積比率を大きくした。ここで、アノード側流路に接する M P L 2 7 の材料として、M P L 2 5 と同じ緻密な層を配置しているため M P L の流路への食い込みは起こりにくい。実施例 2 においてはこれと同じ効果がカソード側においても得られ、また、両面から硬い M P L で挟むことで、長期発電において起こり易い M E A の歪みを抑えることが出来るため、より優れた効果を奏する。

【 0 0 6 6 】

以上、説明したように、本発明により、出力低下と発電効率の低下を抑制しつつ、D M F C 用低 α 型 M E A の触媒利用効率を上げ、発電寿命のより向上した M E A と直接メタノール型燃料電池を提供することが出来る。言い換えれば、高出力、低 α 、および高効率という 3 つの特徴を維持しつつ発電寿命を向上させた燃料電池を提供することができる。

【 0 0 6 7 】

【表 2】

表2

	実施例2	実施例3
負荷電流密度(mA/cm ²)	150	150
MEA面積(cm ²)	10	10
燃料濃度(M)	1	1
燃料供給量(CCM)	0.7	0.7
空気供給量(CCM)	50	50
発電1時間後電圧(V)	0.49	0.50
クロスオーバー率(%)	25	23
α 値(クロスオーバー水補正)	-0.13	-0.01

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 8 】

【図 1】本発明による第 1 の実施の形態に係る直接メタノール型燃料電池の立面断面図。

- 【図 2】本発明による第 1 の実施の形態に係る直接メタノール型燃料電池の平面断面図。
 【図 3】アノード触媒層の面積に対する燃料流路の面積の比率を説明するための模式図。
 【図 4】直接メタノール型燃料電池の起電部単位の断面図。
 【図 5】流路の断面形状を示す概念図。
 【図 6】実施例 1 における直接メタノール型燃料電池の立面断面図。
 【図 7】実施例 1 および比較例 1 の電流電圧特性を示すグラフ。
 【図 8】実施例 1 および比較例 1 の出力電圧の経時変化を示すグラフ。
 【図 9】燃料の拡散を考慮に入れた起電部の断面概念図。
 【図 10】実施例 1 ならびに比較例 1 電流電圧特性を示すグラフ。
 【符号の説明】

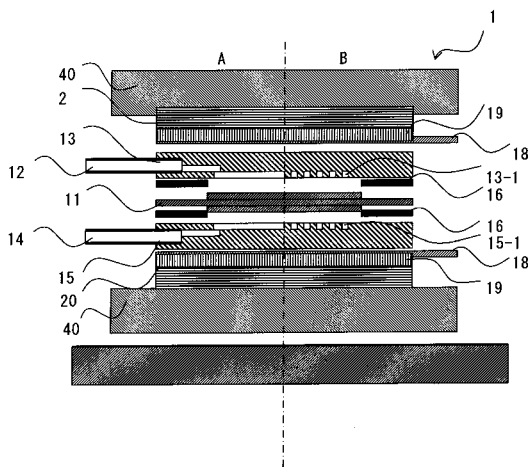
10

【0069】

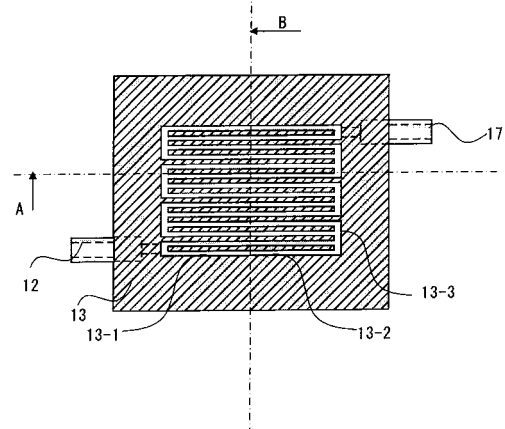
- 1、100 直接メタノール型燃料電池
 11 起電部単位
 13 アノード側燃料流路板
 15 カソード側空気流路板
 21 電解質膜
 22 アノード触媒層
 23 カソード触媒層
 24 CCM
 25 第 1 のアノード MPL
 26 第 2 のアノード MPL
 27 カソード側 MPL / GDL 27

20

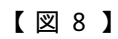
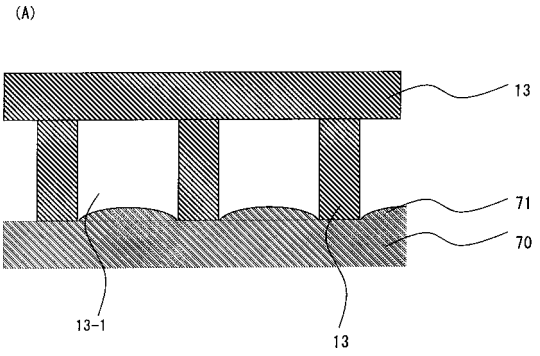
【図 1】



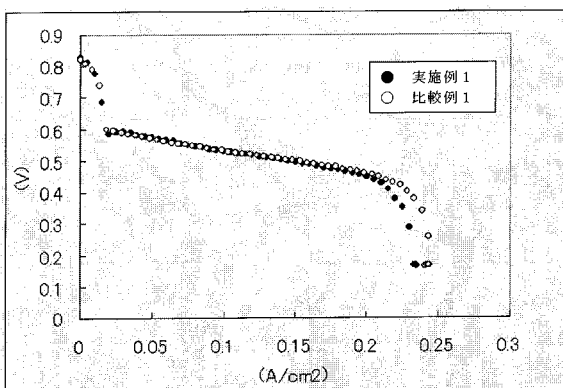
【図 2】



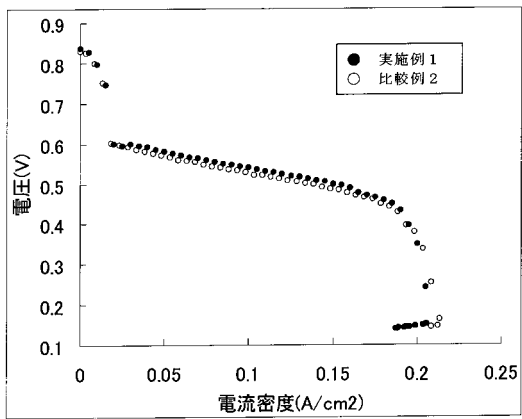
【 図 5 】



発電時間 (h)	出力電圧 (V) - 実施例 1	出力電圧 (V) - 比較例 1
0	0.50	0.50
100	0.48	0.47
200	0.48	0.46
300	0.48	0.45
400	0.48	0.44
500	0.47	0.43
600	0.46	0.42
700	0.46	0.41
800	0.45	0.40
900	0.45	0.40
1000	0.44	0.39
1100	0.43	-
1200	0.43	-
1300	0.42	-
1400	0.42	-
1500	0.42	-



【図 10】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H018 AA07 BB01 BB08 DD08 EE03 EE05 EE10 EE17 HH00 HH02
HH03 HH05
5H026 AA08 BB01 BB04 CC03 CX04 EE05 EE18 HH00 HH02 HH03
HH05