

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 12 月 11 日 (11.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/149906 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/06 (2006.01) H01M 8/04 (2006.01)
H01M 8/00 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060309
- (22) 国際出願日: 2008 年 6 月 4 日 (04.06.2008)
- (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 2007-148563 2007 年 6 月 4 日 (04.06.2007) 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): 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).
- (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 501 アーケイディア特許事務所 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, 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, 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, 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, MT, NL, NO, 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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SOLID FUEL FOR FUEL CELL, SOLID FUEL FOR FUEL CELL, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池用固体燃料の製造方法、燃料電池用固体燃料及び燃料電池

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a solid fuel for fuel cells having excellent handling properties and high safety. Also disclosed is a solid fuel for fuel cells having excellent handling properties and high safety, and a fuel cell using such a solid fuel for fuel cells. Specifically disclosed is a method for producing a solid fuel for fuel cells wherein a coating film is formed on the surface of a porous material containing a fuel for fuel cells. In this method, the coating film is made from a polyvinyl alcohol, and the fuel for fuel cells is taken into the porous material before and/or after forming the coating film over the surface of the porous film.

(57) 要約: 取扱性に優れ、かつ安全性の高い燃料電池用固体燃料を製造する方法を提供するとともに、取扱性に優れ、かつ安全性の高い燃料電池用固体燃料、及び当該燃料電池用固体燃料を使用する燃料電池を提供することを目的とし、燃料電池用燃料を含む多孔性材料の表面に被膜が形成されてなる燃料電池用固体燃料の製造方法であって、被膜が、ポリビニルアルコールによって形成されており、多孔性材料の表面に被膜を形成する前及び／又は後に、多孔性材料に燃料電池用燃料を取り込ませる。

WO 2008/149906 A1

明 細 書

燃料電池用固体燃料の製造方法、燃料電池用固体燃料及び燃料電池 技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池用固体燃料を製造する方法、燃料電池用固体燃料及び燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題や資源問題への対策が重要になっており、その対策の一つとして、液体燃料としての有機溶媒と水とを直接供給して発電することのできる燃料電池の開発が活発に行われている。特に、液体燃料としてメタノールを使用し、その改質・ガス化を行うことなく直接メタノールを供給して発電することのできるダイレクトメタノール型燃料電池は、構造がシンプルであり、かつ小型化・軽量化が容易であるため、携帯型小型電子機器用、コンピュータ用等のコンシューマ電源をはじめ、種々の分散型電源、可搬型電源として有望である。

[0003] このような液体燃料を直接供給して発電する燃料電池は、プロトン導電性を有する固体高分子電解質膜からなる電解質を介して両側に正極(空気極)と負極(燃料極)とを接合した膜／電極接合体(MEA)を、正極側(空気極側)セパレータと負極側(燃料極側)セパレータとで支持したセルが複数個積層された構成を有する。この正極側(空気極側)セパレータと負極側(燃料極側)セパレータとは、正極(空気極)に酸化剤ガスを供給し、負極(燃料極)に液体燃料を供給する役割を果たすとともに、酸化剤ガスと液体燃料とから電解質を介して行われる電気化学反応によって生成される反応生成物を排出する役割も果たしている。

[0004] すなわち、ダイレクトメタノール型燃料電池では、負極(燃料極)側にメタノール水溶液が供給され、正極(空気極)側に酸化剤ガスとしての空気が供給されると、負極(燃料極)では、メタノールと水とが反応して二酸化炭素が生成されるとともに水素イオンと電子とが放出され、正極(空気極)では、空気中の酸素が電解質を通過してきた水素イオンと電子とを取り込んで水が生成され、外部回路に起電力を生じさせる。そして、生成された水は反応に寄与しなかった空気とともに正極(空気極)側から排出さ

れ、二酸化炭素は反応に寄与しなかったメタノール水溶液とともに負極(燃料極)側から排出される。

[0005] このようなダイレクトメタノール型燃料電池の燃料供給方式としては、原液メタノール又はメタノール水溶液をシリンジ様の注入器を介して外部から直接負極(燃料極)側に注入する外部注入方式、原液メタノール又はメタノール水溶液を充填したカートリッジを燃料電池の負極(燃料極)に着脱可能に接続して、カートリッジから原液メタノール又はメタノール水溶液を直接負極(燃料極)側に供給し、燃料電池からの出力の低下が認められた場合に新しいカートリッジと交換するというカートリッジ方式が提案されている。しかし、これらの外部注入方式やカートリッジ方式は、いずれも燃料となるメタノールが液体の状態で保持されているために、燃料供給時に燃料が飛散したり、液漏れしたりするリスクが高く、取扱上の問題点が指摘されている。

[0006] また、ダイレクトメタノール型燃料電池では、その出力特性を向上させる点から、メタノール水溶液の濃度を高くすることが好ましいが、メタノールは揮発性が高く、大気圧下では容易に気化し、気化したメタノールは着火源があれば容易に発火してしまうため、使用及び輸送に関してその安全性が問題視されている。このため、航空機をはじめとする輸送機関へのメタノールの持込量や持込濃度には法的な制限が設けられている。現状、航空機へのメタノールの持込規制が、ダイレクトメタノール型燃料電池の実用化の障害となっており、規制緩和が求められているが、液漏れ等のリスクの低減には技術的に限界があり、ダイレクトメタノール型燃料電池の実用化には安全性の高い燃料が必要となっている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、取扱性に優れ、かつ安全性の高い燃料電池用固体燃料を製造する方法を提供するとともに、取扱性に優れ、かつ安全性の高い燃料電池用固体燃料、及び当該燃料電池用固体燃料を使用する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

[0008] 上記課題を解決するために、本発明は、燃料電池用燃料を含む多孔性材料の表面に被膜が形成されてなる燃料電池用固体燃料の製造方法であって、前記被膜が

、ポリビニルアルコールによって形成されており、前記多孔性材料の表面に前記被膜を形成する前及び／又は後に、前記多孔性材料に前記燃料電池用燃料を取り込ませることを特徴とする燃料電池用固体燃料の製造方法を提供する(発明1)。

[0009] 上記発明(発明1)によれば、燃料電池用燃料を含む多孔性材料の表面にポリビニルアルコールからなる被膜が形成されることで、燃料電池用燃料の気化温度条件下においても、被膜の内部にて多孔性材料に取り込まれた燃料電池用燃料の気化が抑制されるため、取扱性に優れ、かつ安全性の高い燃料電池用固体燃料を製造することができる。

[0010] 本明細書において「多孔性材料」とは、表面形状が凹凸になっており、凹部の深さが孔径よりも大きい、細孔と呼ばれる孔を有する材料の総称であり、この細孔内に液体状及び気体状の物質を取り込むことができる材料のことをいう。

[0011] 上記発明(発明1)においては、前記燃料電池用燃料が、アルコール類であることが好ましく(発明2)、かかる発明(発明2)においては、前記アルコール類が、メタノールであることが好ましい(発明3)。

[0012] また、上記発明(発明1～3)においては、前記多孔性材料が、メタケイ酸アルミン酸マグネシウムであることが好ましい(発明4)。メタケイ酸アルミン酸マグネシウムは、多孔性材料の中でも比表面積が非常に大きく、高い保持能を有しているため、アルコール、水等の溶媒を多量に取り込むことができる。そして、細孔内にこれらの溶媒が取り込まれたメタケイ酸アルミン酸マグネシウムは、これらの溶媒が取り込まれる前のメタケイ酸アルミン酸マグネシウムと比較しても、外観上の変化がほとんどない。したがって、上記発明(発明4)によれば、燃料電池用燃料が効果的に多孔性材料に取り込まれ、取扱性に優れ、かつ安全性の高い燃料電池用固体燃料を製造することができる。

[0013] また、本発明は、燃料電池用燃料を含む多孔性材料の表面に、ポリビニルアルコールからなる被膜が形成されてなることを特徴とする燃料電池用固体燃料を提供することを目的とする(発明5)。

[0014] 上記発明(発明5)によれば、燃料電池用燃料を含む多孔性材料の表面にポリビニルアルコールからなる被膜が形成されていることにより、燃料電池用燃料の気化温度

条件下においても、被膜の内部にて多孔性材料に取り込まれた燃料電池用燃料の気化が制御されるため、取扱性に優れ、かつ安全性の高い燃料電池用固体燃料とすることができる。

[0015] 上記発明(発明5)において、前記燃料電池用燃料がアルコール類(発明6)、特にメタノールであることが好ましく(発明7)、また、前記多孔性材料が、メタケイ酸アルミン酸マグネシウムであることが好ましい(発明8)。

[0016] さらに、本発明は、上記発明(発明5～8)に係る燃料電池用固体燃料から燃料電池用燃料を取り出す手段を備えることを特徴とする燃料電池を提供することを目的とする(発明9)。かかる発明(発明9)においては、前記取り出す手段が、前記燃料電池用固体燃料と水とを接触させる手段であつてもよい(発明10)、前記燃料電池用固体燃料を加熱する手段であつてもよい(発明11)。さらにまた、本発明は、上記発明(発明9～11)に係る燃料電池を搭載したことを特徴とする電子機器を提供することを目的とする(発明12)。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、取扱性に優れ、かつ安全性の高い燃料電池用固体燃料を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例1により得られた固体状メタノールの熱重量変化(TG)及び示差熱分析(DTA)の試験結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明の一実施形態に係る燃料電池用固体燃料の製造方法を説明する。

本実施形態においては、燃料電池用燃料を多孔性材料に取り込ませ、得られた燃料保持材を成形し、得られた燃料保持材成形体の表面に被膜を形成することによって燃料電池用固体燃料を製造する。

[0020] 燃料電池用燃料としては、例えば、アルコール類、エーテル類、炭化水素類、アセタール類、ギ酸類等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。具体的には、燃料電池用燃料として、メタノール、エタノール、変性アルコール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、エチレ

ングリコール等の炭素数1～4の低級脂肪族アルコール類;ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル類;プロパン、ブタン等の炭化水素類;ジメトキシメタン、トリメトキシメタン等のアセタール類;ギ酸、ギ酸メチル等のギ酸類等を使用することができる。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。これらのうち、ダイレクトメタノール型燃料電池の燃料であるメタノールを使用することが好ましい。

[0021] 多孔性材料は、燃料電池用燃料と接触することにより燃料電池用燃料を取り込むことができ、多孔性材料に燃料電池用燃料を取り込ませた燃料保持材を一定の形状に成形することで、燃料電池用固体燃料を製造することができる。

[0022] 多孔性材料は、表面形状が凹凸になっており、凹部の深さが孔径よりも大きい細孔を有する。多孔性材料の細孔の孔径は、燃料電池用燃料成分が細孔内に入り込むことができ、当該細孔内にて保持され得る限り特に限定されるものではなく、この多孔性材料は、孔径0.5nm未満のウルトラマイクロ孔、孔径0.5nm以上2nm未満のマикро孔、孔径2nm以上50nm未満のメソ孔、又は孔径50nm以上のマクロ孔に区分される細孔を有するものであればよい。このような孔径の細孔を有するものであれば、燃料電池用燃料を効果的に保持することができる。また、多孔性材料の比表面積は、 $100\sim1500\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、多孔性材料の嵩比容積(タップ)は、 $2.0\sim20\text{mL}/\text{g}$ であることが好ましい。

[0023] 多孔性材料の形状としては、例えば、粉状、粒子状、繊維状、膜状、ペレット状等が挙げられる。多孔性材料を形成する基幹となる原料としては、有機体若しくは無機体、又はこれらの複合体を使用することができる。

[0024] このような多孔性材料としては、例えば、シリカゲル、粉末シリカ、ゼオライト、活性アルミナ、メタケイ酸アルミン酸マグネシウム、活性炭、モレキュラーシーブ、カーボン、カーボン繊維、活性白土、骨炭、多孔質ガラス;陽極酸化アルミニウム材、酸化チタン、酸化カルシウム等の無機酸化物からなる微粉末;チタン酸カルシウム、ニオブ酸ナトリウム等のペロブスキー型酸化鉱物;セピオライト、カオリナイト、モンモリロナイト、サポナイト等の粘土鉱物;イオン交換樹脂等の合成吸着樹脂等が挙げられる。これらの多孔性材料は、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。

。なお、これらの多孔性材料は、包接化合物のホストとしても使用可能なものである。

[0025] これらの多孔性材料のうち、メタケイ酸アルミン酸マグネシウムを使用することが好ましい。メタケイ酸アルミン酸マグネシウムは、製造方法次第では、嵩比容積をより小さくすることができるため、ダイレクトメタノール型燃料電池のようにコンパクト化が求められる製品への使用に好適である。また、メタケイ酸アルミン酸マグネシウムは、胃腸薬製剤の原料としても使用されている材料であるため、人体への安全性が認められている観点からしても好適に使用することができる。

[0026] 多孔性材料には、燃料電池用燃料とともに水を取り込ませてもよい。水と燃料電池用燃料とを多孔性材料に取り込ませることにより得られる燃料電池用固体燃料は、水と燃料電池用燃料との二成分系として燃料電池用燃料が多孔性材料に取り込まれるため、燃料電池用燃料のみの一成分系として燃料電池用燃料が多孔性材料に取り込まれた場合よりも蒸気圧が低下し、引火点や発火点が上昇する。したがって、一般に燃料電池用燃料が気化してしまうような温度条件下であっても、燃料電池用燃料の気化が制御され、燃料電池用燃料の引火点においても引火することのない、安全性に優れた燃料電池用固体燃料を得ることができる。

[0027] 多孔性材料に燃料電池用燃料と水とを取り込ませる際の水の配合量は、少量でよく、具体的には、燃料電池用燃料1質量部に対して、0.01～1質量部の水を配合すればよい。なお、多孔性材料に燃料電池用燃料とともに水を取り込ませる場合、燃料電池用燃料を取り込んだ多孔性材料に水を取り込ませてもよいし、燃料電池用燃料の水溶液を多孔性材料に取り込ませてもよい。

[0028] 燃料電池用燃料を多孔性材料に取り込ませる方法は、特に限定されるものではなく、例えば、燃料電池用燃料に多孔性材料を加えて、十分に攪拌することにより、燃料電池用燃料が多孔性材料に取り込まれた燃料保持材を製造することができる。この場合、多孔性材料の配合量は、燃料電池用燃料1質量部に対して0.2～1質量部であることが好ましい。多孔性材料の配合量が上記範囲内であれば、燃料電池用燃料を効果的に取り込むことができるとともに、燃料電池用燃料を多孔性材料に取り込ませて得られた燃料保持材を効果的に成形することができる。

[0029] 燃料電池用燃料を多孔性材料に取り込ませる際の温度条件及び圧力条件は、特

に限定されるものではなく、常温・常圧下で燃料電池用燃料を多孔性材料に取り込ませればよい。燃料電池用燃料と多孔性材料とを常温常圧下で混合し、十分に攪拌することで、燃料電池用燃料が多孔性材料に取り込まれた燃料保持材を製造することができる。なお、燃料電池用燃料として気体状の燃料を使用する場合には、加圧下で燃料電池用燃料を多孔性材料に取り込ませることが好ましい。

[0030] 得られた燃料保持材を一定の形状に成形する。これにより、燃料保持材成形体を得ることができる。上記形状は、燃料電池用燃料を使用する燃料電池に適応した形状であればよく、例えば、球状、四角形状、円柱形状等の定形固形物であってもよいし、薄膜状、繊維状であってもよい。これらのうち、球状であることが好ましい。球状に成形することで、後述する被膜を形成する工程において、燃料保持材を成形して得られた燃料保持材成形体の表面に均一な膜厚の被膜を形成することができるため、被膜の形成に用いたコーティング剤と燃料保持材成形体との量的関係から容易に膜厚を算出することができる。このように膜厚を算出することで、製品の品質管理の面において優位である。

[0031] 燃料保持材を成形するに際し、燃料保持材の形状は、粉状であることが好ましい。燃料保持材の形状が粉状であれば、燃料保持材を一定の形状(例えば、粒子状、繊維状、膜状、ペレット状等)に成形しやすく、汎用性の面で好適である。

[0032] 得られた燃料保持材を成形する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、バインダー等を用いて燃料保持材を球状に成形する方法が挙げられる。

[0033] 上記バインダーとしては、例えば、デンプン、コーンスターチ、糖蜜、乳糖、セルロース、セルロース誘導体、ゼラチン、デキストリン、アラビアゴム、アルギン酸、ポリアクリル酸、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン(PVP)、水、メタノール、エタノール等が挙げられる。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。

[0034] ダイレクトメタノール型燃料電池に使用する燃料電池用燃料がメタノールであることからすると、使用するバインダーはメタノールであることが好ましく、さらにいえばメタノールと接触すると増粘する性質を有し、その粘化作用により粒子同士の結合に寄与する物質とメタノールとを併用することが好ましい。この点を考慮すると、バインダーと

して、メタノールとセルロース誘導体又はPVP等とを併用することが好ましい。なお、バインダーとしてメタノールを使用する場合には、燃料電池用燃料であるメタノールを多孔性材料に取り込ませる工程を省略してもよい。この場合、多孔性材料にバインダーとしてのメタノールを加えて成形することで、燃料電池用燃料であるメタノールを多孔性材料に取り込ませつつ燃料保持材成形体を得ることができる。

[0035] バインダーとしてメタノールとセルロース誘導体又はPVPとを併用する場合、バインダーにおけるメタノールとセルロース誘導体又はPVPとの配合比(質量基準)は、1000:1～10:1であることが好ましい。配合比がこの範囲内であれば、燃料保持材を効果的に成形することができる。

[0036] バインダーを用いて燃料保持材成形体を得る方法としては、例えば、メタノールとセルロース誘導体等とを接触させた粘性流体を燃料保持材又は多孔性材料に添加しながら造粒成形する方法、セルロース誘導体等を粉体のまま燃料保持材又は多孔性材料に混合し、メタノールを添加しながら造粒成形する方法等が挙げられる。

[0037] 具体的には、ドラム型造粒機、皿型造粒機等を使用した転動造粒法;フレキシミックス、バーティカルグラニュレーター等を使用した混合攪拌造粒法;スクリー型押出造粒機、ロール型押出造粒機、ブレード型押出造粒機、自己成形型押出造粒機等を使用した押出造粒法;打錠形造粒機、ブリケット形造粒機等を使用した圧縮造粒法;吹き上げる流体(主として空気)中に燃料保持材を浮遊懸濁させた状態に保ちながらバインダーを噴霧して造粒する流動層造粒法等が挙げられるが、球状に成形すること、及びバインダーとしてアルコール類(メタノール)を使用することを考慮すると、転動造粒法又は混合攪拌造粒法が好ましい。

[0038] バインダーの配合量は、特に限定されるものではなく、燃料保持材又は多孔性材料1質量部に対し、0.001～5質量部であることが好ましい。バインダーの配合量が上記範囲内であれば、燃料保持材を効果的に成形することができる。

[0039] 最後に、燃料保持材を成形して得られた燃料保持材成形体の表面に被膜を形成する。これにより、形成された被膜の内部に閉じ込められた多孔性材料に保持されている燃料電池用燃料の気化を制御し得る燃料電池用固体燃料を製造することができる。燃料保持材成形体の表面に被膜を形成する方法としては、例えば、燃料保持材

成形体とコーティング剤とを接触させる方法等が挙げられる。

- [0040] コーティング剤としては、ポリビニルアルコール(PVA)を使用する。PVAは、優れた造膜作用を有しており、燃料保持材成形体の表面に効果的に被膜を形成し、燃料電池用燃料の気化を抑制し得る。また、PVAは、医療分野において錠剤のコーティング、カプセルや軟膏の賦形剤等に広く利用されており、また化粧品分野でもパックの原料として利用されたり、増粘剤として石鹸やクリーム等に配合されて利用されたりしており、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。
- [0041] コーティング剤としてのPVAは、完全けん化型ポリビニルアルコールであってもよいし、部分けん化型ポリビニルアルコールであってもよい。また、PVAのけん化度は、70～100mol%であるのが好ましく、特に90～100mol%であるのが好ましい。PVAのけん化度が上記範囲内であることで、多孔性材料に取り込まれた燃料電池用燃料が、PVAからなる被膜を透過し難くなるため、燃料電池用燃料の気化を制御することができる。
- [0042] さらに、PVAの平均重合度は、200～1700であるのが好ましく、特に200～500であるのが好ましい。PVAの平均重合度が上記範囲内であることで、PVAを所望の溶媒に溶解させたときのPVA溶液の粘性を抑制することができ、コーティング操作(特に、スプレーコーティング操作等)を容易に行うことができる。
- [0043] 燃料保持材成形体とコーティング剤とを接触させて、燃料保持材成形体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、燃料電池用固体燃料中の燃料電池用燃料含有率(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。
- [0044] コーティング剤の配合量は、燃料保持材成形体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、燃料保持材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。

- [0045] なお、上記実施形態においては、多孔性材料に燃料電池用燃料を取り込ませた後に、当該多孔性材料(燃料保持材成形体)の表面にPVAからなる被膜を形成しているが、多孔性材料の表面にPVAからなる被膜を形成した後に、当該被膜が形成された多孔性材料に燃料電池用燃料を取り込ませてもよいし、多孔性材料に燃料電池用燃料の一部を取り込ませた後、当該多孔性材料の表面にPVAからなる被膜を形成し、その後さらに燃料電池用燃料の残部を多孔性材料に取り込ませてもよい。
- [0046] この場合、PVAからなる被膜が形成された多孔性材料を燃料電池用燃料の存在する環境下に放置することにより、燃料電池用燃料を多孔性材料に取り込ませてもよいし、PVAからなる被膜が形成された多孔性材料に、シリンジ等を用いて燃料電池用燃料を注入してもよい。
- [0047] このようにして得られた燃料電池用固体燃料は、多孔性材料1質量部に対し、燃料電池用燃料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、水と燃料電池用燃料とが多孔性材料に取り込まれてなる燃料電池用固体燃料は、多孔性材料1質量部に対し、燃料電池用燃料と水とが合計で1～3質量部取り込まれたものであることが好ましい。
- [0048] 本実施形態により製造された燃料電池用固体燃料から燃料電池用燃料を取り出す方法としては、例えば、当該燃料電池用固体燃料を加熱して、燃料電池用固体燃料から燃料電池用燃料を蒸発させることで、気体状の燃料電池用燃料として取り出す方法、燃料電池用固体燃料に水を接触させることで、燃料電池用固体燃料から水溶液状の燃料電池用燃料を取り出す方法が挙げられる。
- [0049] 燃料電池用固体燃料を加熱して燃料電池用燃料を取り出す場合、その加熱温度は20～100℃であるのが好ましく、特に40～80℃であるのが好ましい。加熱温度が上記範囲内であることで、燃料電池への燃料供給量を温度によって制御することができ、燃料電池の運転上有用である。
- [0050] 当該燃料電池用固体燃料をダイレクトメタノール型燃料電池にて使用することを考慮すると、燃料電池用固体燃料に水を接触させて燃料電池用固体燃料から燃料電池用燃料を取り出すことが好ましい。このようにすることで、燃料電池用燃料を燃料水溶液として取り出すことができるため、当該燃料水溶液を燃料電池の負極(燃料極)

に直接供給することができ、エネルギー的に優れた燃料電池とすることができる。

[0051] 燃料電池用固体燃料を使用する燃料電池は、特に限定されるものではなく、例えば、ダイレクトメタノール型燃料電池、固体高分子型燃料電池、固体酸化物型燃料電池等が挙げられる。

[0052] この燃料電池は、燃料電池用固体燃料から燃料電池用燃料を取り出す手段を備えている。当該手段は、燃料電池用固体燃料から燃料電池用燃料を取り出すことのできる手段であり、例えば、燃料電池用固体燃料を加熱して、燃料電池用固体燃料から燃料電池用燃料を蒸発させる構成を有していてもよいし、燃料電池用固体燃料と水とを接触させて、多孔性材料を濾過し、水溶液状の燃料電池用燃料を取り出す構成を有していてもよい。

[0053] 本実施形態により得られる燃料電池用固体燃料は、不測の事態により燃料電池本体が破損した場合においても、液体燃料のように拡散することではなく、かつ仮に手足に燃料電池用固体燃料が接触しても、皮膚刺激性がなく、安全上優位性がある。

[0054] また、水と燃料電池用燃料とが多孔性材料に取り込まれてなる燃料電池用固体燃料、及び表面に被膜が形成された燃料電池用固体燃料は、その燃料電池用固体燃料の引火点や発火点が、燃料電池用燃料の引火点や発火点よりも高く、燃料電池用燃料の気化を制御することができる。これにより、燃料電池用燃料の保存時の安全性及び安定性を向上することができるとともに、その取扱いを容易なものとすることができる。

[0055] このような燃料電池は、例えば、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ等の携帯型電子機器に当該燃料電池を電氣的に接続することで、これらの携帯型電子機器の電源として好適に利用することができる。

[0056] 以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

[0057] 例えば、上記実施形態において、燃料電池用燃料を多孔性材料に取り込ませた燃料保持材を一定の形状に成形しているが、かかる工程は、省略してもよい。

実施例

[0058] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0059] [実施例1]

メタケイ酸アルミン酸マグネシウム80gにバインダーとしてメタノール270gを加え、混合攪拌造粒機(商品名:VG-01, パウレック社製)により球状に造粒した。得られた燃料保持材150gをパンコーティング機(商品名:DRC-200, パウレック社製)に導入し、燃料保持材の表面にコーティング液(5質量%ポリビニルアルコール水溶液(PVAのけん化度:99mol%, PVAの平均重合度:300))200gを噴霧し、乾燥して被膜を形成し、固体状メタノール(試料1)を得た。得られた固体状メタノールをさらにメタノール中に含浸させた後、取り出して乾燥させた。

[0060] 得られた固体状メタノール(試料1)を高感度示差走査熱量計(商品名:Thermo Plus 2, リガク社製)に導入し、昇温速度10°C/min、室温~250°Cまでの昇温条件でメタノールの揮発に伴う熱重量変化(TG)を測定するとともに、固体状メタノール(試料1)の熱的变化の過程を観測するために、示差熱分析(DTA)を行った。結果を図1に示す。

[0061] 図1のTG曲線に示すように、固体状メタノール(試料1)の重量は、メタノールの沸点である65°C付近まではほとんど減少がみられず、沸点を超えたあたりから徐々に減少し、95~120°Cにかけて急激に減少した。熱重量変化がほぼ観測されなくなった150°Cでの熱重量変化は、-53.64%であった。このことから、実施例1により得られた固体状メタノール(試料1)のメタノール含有率は、53.64質量%であると考えられる。また、昇温にしたがってメタノールの揮発による固体状メタノール(試料1)の吸熱反応が進み、112.9°Cにて吸熱ピークになることが確認された。

[0062] 実施例1により得られた固体状メタノール(試料1)について、「危険物試験及び性状に関する政令」に定める危険物の判定試験方法である「セタ密閉式引火点試験方法」に基づいて引火点の測定を行った。引火点においては、燃料電池用燃料は気化しているため、試料の引火点を測定することにより燃料電池用燃料の気化を制御できるか否かを確認することができる。

[0063] 実施例1により得られた固体状メタノール(試料1)の引火点は、48℃であり、危険物第二類の可燃性固体として取り扱われる引火点40℃を上回り、本実施例により得られた固体状メタノール(試料1)は、非危険物であることが確認された。このように、本実施例により得られた固体状メタノール(燃料電池用固体燃料)は、燃料電池用燃料であるメタノールの気化を制御し得ることが確認された。

[0064] [比較例1]

原液メタノールについて、液体の引火点を測定する方法である「タグ密閉式引火点試験法(JIS-K2265-1996, 原油及び石油製品引火点試験方法)」に基づいて、引火点の測定を行った。原液メタノールの引火点は、11℃であった。

[0065] この結果から、実施例1のようにメタケイ酸アルミン酸マグネシウムにメタノールを取り込ませ、PVAからなる被膜を形成することで、安全性の高い燃料電池用固体燃料を得られることが確認された。

産業上の利用可能性

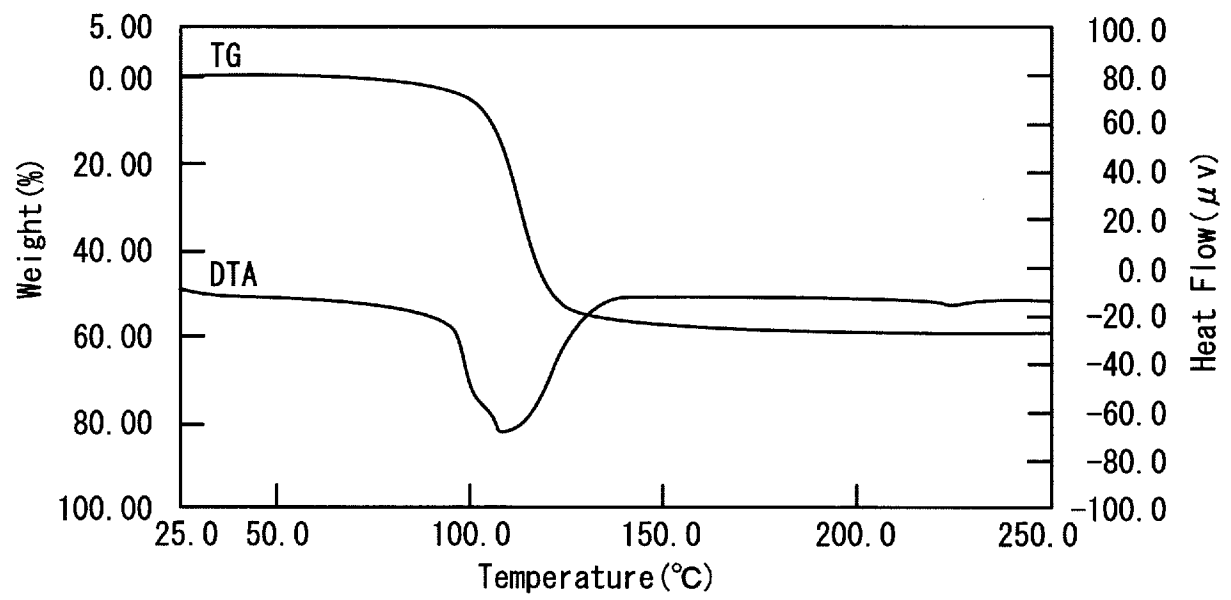
[0066] 本発明の燃料電池用固体燃料の製造方法は、取り扱いやすく、安全性の高い燃料電池用固体燃料の製造に有用である。

請求の範囲

- [1] 燃料電池用燃料を含む多孔性材料の表面に被膜が形成されてなる燃料電池用固体燃料の製造方法であつて、
前記被膜が、ポリビニルアルコールによって形成されており、
前記多孔性材料の表面に前記被膜を形成する前及び／又は後に、前記多孔性材料に前記燃料電池用燃料を取り込ませることを特徴とする燃料電池用固体燃料の製造方法。
- [2] 前記燃料電池用燃料が、アルコール類であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用固体燃料の製造方法。
- [3] 前記アルコール類が、メタノールであることを特徴とする請求項2に記載の燃料電池用固体燃料の製造方法。
- [4] 前記多孔性材料が、メタケイ酸アルミン酸マグネシウムであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池用固体燃料の製造方法。
- [5] 燃料電池用燃料を含む多孔性材料の表面に、ポリビニルアルコールからなる被膜が形成されてなることを特徴とする燃料電池用固体燃料。
- [6] 前記燃料電池用燃料が、アルコール類であることを特徴とする請求項5に記載の燃料電池用固体燃料。
- [7] 前記アルコール類が、メタノールであることを特徴とする請求項6に記載の燃料電池用固体燃料。
- [8] 前記多孔性材料が、メタケイ酸アルミン酸マグネシウムであることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の燃料電池用固体燃料。
- [9] 請求項5～8のいずれかに記載の燃料電池用固体燃料から燃料電池用燃料を取り出す手段を備えることを特徴とする燃料電池。
- [10] 前記取り出す手段が、前記燃料電池用固体燃料と水とを接触させる手段であることを特徴とする請求項9に記載の燃料電池。
- [11] 前記取り出す手段が、前記燃料電池用固体燃料を加熱する手段であることを特徴とする請求項9に記載の燃料電池。
- [12] 請求項9～11のいずれかに記載の燃料電池を搭載したことを特徴とする電子機器

o

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/06(2006.01)i, H01M8/00(2006.01)i, H01M8/04(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n

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, H01M8/00, H01M8/04, 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	1996-2008
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.
X Y	JP 2007-23103 A (Kurita Water Industries Ltd.), 01 February, 2007 (01.02.07), Full text (Family: none)	1-3, 5-7, 9-12 4, 8
Y	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 34328/1992 (Laid-open No. 85276/1993) (Fumakilla Co., Ltd.), 19 November, 1993 (19.11.93), Full text (Family: none)	4, 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
05 September, 2008 (05.09.08)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2008 (16.09.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060309

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2007/63936 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 07 June, 2007 (07.06.07), Full text & JP 2007-179997 A	1-12
A	JP 2-312164 A (Nippon Soken, Inc.), 27 December, 1990 (27.12.90), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2-234358 A (Nippon Soken, Inc.), 17 September, 1990 (17.09.90), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2007-134236 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 31 May, 2007 (31.05.07), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2003-331879 A (Seiko Epson Corp.), 21 November, 2003 (21.11.03), Full text (Family: none)	1-12
P, A	WO 2008/47632 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 24 April, 2008 (24.04.08), Full text & JP 2008-97979 A	1-12

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, H01M8/00(2006.01)i, H01M8/04(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n

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, H01M8/00, H01M8/04, 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 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
X Y	JP 2007-23103 A（栗田工業株式会社）2007.02.01, 全文 （ファミリーなし）	1-3, 5-7, 9-12 4, 8
Y	日本国実用新案登録出願 4-34328 号（日本国実用新案登録出願公開 5-85276 号）の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録した C D - R O M（フマキラー株式会社）1993.11.19, 全文（ファミリーなし）	4, 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

「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 5 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 9 . 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）

原 賢一

4 X

9 0 6 2

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
PX	WO 2007/63936 A1 (栗田工業株式会社) 2007.06.07, 全文 &JP 2007-179997 A	1-12
A	JP 2-312164 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1990.12.27, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2-234358 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1990.09.17, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2007-134236 A (三菱鉛筆株式会社) 2007.05.31, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-331879 A (セイコーエプソン株式会社) 2003.11.21, 全文 (ファミリーなし)	1-12
PA	WO 2008/47632 A1 (栗田工業株式会社) 2008.04.24, 全文 &JP 2008-97979 A	1-12