

(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2010-49860

(P2010-49860A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	R	5 H 0 2 6
HO 1 M	8/04	(2006.01)	HO 1 M	8/02	E	5 H 0 2 7
HO 1 M	8/06	(2006.01)	HO 1 M	8/04	Y	
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M	8/06	W	
			HO 1 M	8/10		
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 19 頁)						

(21) 出願番号	特願2008-211446 (P2008-211446)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成20年8月20日 (2008. 8. 20)		キヤノン株式会社
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(74) 代理人	100105289
			弁理士 長尾 達也
		(72) 発明者	孝治 慎之助
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内
		(72) 発明者	茂木 聡史
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内
		Fターム(参考)	5H026 AA06 CC03 CX01 HH04
			5H027 AA06

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【課題】フロータイプの燃料電池を構成するに当たり、燃料電池スタック内の各セルへ均一に燃料ガスを供給し、効率的に不純物ガスを排出でき、燃料ガス置換時間の短縮化とシステムの小型化を実現することが可能となる燃料電池を提供する。

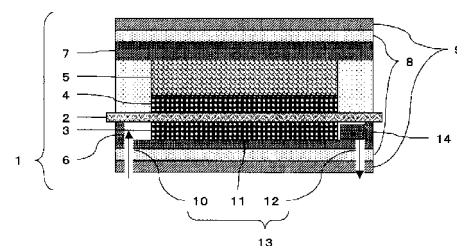
【解決手段】燃料ガスを該燃料ガスが消費される発電部に供給する燃料流路を備え、前記発電部の発電中に一定の燃料ガスを連続的に排出しつつけるフロータイプの燃料電池であって、

前記燃料流路は、前記発電部を含むアノード室流路と、該アノード室流路の一方に接続された燃料ガスが供給される供給流路と、該アノード室流路の他方に接続された燃料ガスが排出される排出流路と、を備え、

前記アノード室流路内には、前記発電部の発電により生じた水により流量を変化させる可変流量制限手段が設置され、該可変流量制限手段によって発電中乃至発電終了後の一定期間、前記燃料ガスの流れを減少可能に構成する。

【選択図】

図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

燃料ガスを該燃料ガスが消費される発電部に供給する燃料流路を備え、
前記発電部の発電中に一定の燃料ガスを連続的に排出しつづけるフロータイプの燃料電池であって、

前記燃料流路は、前記発電部を含むアノード室流路と、該アノード室流路の一方に接続された燃料ガスが供給される供給流路と、該アノード室流路の他方に接続された燃料ガスが排出される排出流路と、を備え、

前記アノード室流路内には、前記発電部の発電により生じた水により流量を変化させる可変流量制限手段が設置され、該可変流量制限手段によって発電中乃至発電終了後の一定期間、前記燃料ガスの流れが減少可能とされていることを特徴とする燃料電池。

10

【請求項 2】

前記可変流量制限手段は、前記アノード室流路内に設置された多孔質体で構成され、前記多孔質体により燃料ガスの流れの上流側に向かって、発電によって生じる水を溜めるための凹部が形成されることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 3】

前記凹部は、該凹部を形成する面の少なくとも一面が前記燃料流路の流路壁で構成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の燃料電池。

【請求項 4】

前記流路壁は、前記凹部の表面の少なくとも一部が親水性を有することを特徴とする請求項 3 に記載の燃料電池。

20

【請求項 5】

前記凹部は、該凹部を形成する面の少なくとも一面が膜電極接合体で構成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の燃料電池。

【請求項 6】

前記凹部は、該凹部の内部に吸水または吸湿により膨潤して体積が増加する膨潤部材を有することを特徴とする請求項 2 から 5 のいずれか 1 項に記載の燃料電池。

【請求項 7】

前記多孔質体が、アノード室流路における前記排出流路側に設置されていることを特徴とする請求項 2 から 6 のいずれか 1 項に記載の燃料電池。

30

【請求項 8】

前記多孔質体が、前記アノード室流路内に設けられたアノードガス拡散層と一部接して配置されていることを特徴とする請求項 7 に記載の燃料電池。

【請求項 9】

前記可変流量制限手段が、前記アノード室流路内に設置された複数の多孔質体で構成され、

前記多孔質体の少なくとも一つは細孔内部へ水を吸収しやすい性質を有し、前記多孔質体のうち少なくとも一つは細孔内部へ水が浸入しにくい性質を有することを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池。

40

【請求項 10】

前記可変流量制限手段が、前記アノード室流路内に設置された多孔質体で構成され、
前記多孔質体は大きな細孔と小さな細孔とによる複数の細孔径分布ピークを有する多孔質体で構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 11】

前記多孔質体が、アノード室流路における前記排出流路側に設置されていることを特徴とする請求項 9 または請求項 10 に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、燃料電池に関する。

50

【背景技術】

【0002】

固体高分子形燃料電池は、プロトン導電性を有する固体高分子電解質膜、およびその両面に配置された一対の電極からなる。

電極は、白金あるいは白金族金属触媒を含む触媒層および触媒層の外面に形成されたガス供給と集電を担うガス拡散層から構成される。

一対の電極および固体高分子電解質膜を一体化させたものは膜電極接合体 (Membrane-Electrode Assembly: MEA) とよばれ、一方の電極に燃料 (水素) を、他方に酸化剤 (酸素) を供給することで発電が行われる。

【0003】

燃料電池の一セル当たりの理論電圧は約 1.23 V であり、実際の運転状態においては 0.7 V 程度の出力電圧で利用されるのが一般的である。

そのため、より高い起電圧を必要とする場合には、複数のセルを積層し、各セルを電氣的に直列に接続して利用される。

このような構造は燃料電池スタックと呼ばれる。本件において、「燃料電池」と記した場合、燃料電池の一セル、及び燃料電池スタックを共に含むものとする。

【0004】

燃料電池スタックを効率よく発電させるためには、燃料電池スタックを構成する個々のセルを効率よく発電させる必要がある。

そのため、各セルの温度条件や各セルへの燃料や酸化剤の供給が均一になるように設計、制御する必要がある。

一般的に、燃料電池スタックの燃料流路および酸化剤流路は各セルに並列に形成されており、燃料および酸化剤が各セルへ並列に分配される。

水素を燃料として用いるタイプの燃料電池においては、各セルの燃料流路における圧力損失ばらつきや凝縮水や生成水による燃料流路の閉塞などにより、燃料ガスが各セルへ均一に供給できなくなる問題がある。

燃料ガスが均一に供給されない場合、燃料ガスが不足したり、膜電極接合体を通じて燃料流路内に侵入する窒素ガスなどの不純物ガスが燃料流路内に蓄積したり、排出ガスが逆流するなどの現象により燃料電池スタックの性能低下や劣化を引き起こす恐れがあった。

【0005】

従来において、特許文献 1 では、燃料ガスの均一な供給および効率的な不純物ガスの排出を実現する燃料電池装置として、つぎのような燃料電池装置が開示されている。

ここでは、燃料電池スタックの支流路下流側に絞り構成を挿入するなどして発電部に相当する支流路、供給側流路および排出側流路の各流路抵抗を設計することにより、燃料ガスの均一な供給および効率的な不純物ガスの排出が実現されている。

また、特許文献 2 では、各セルへ均一に燃料を供給するために、ガス流通溝に設置された絞り弁を調整して供給口に近い燃料電池セルの圧力損失が大きくなるように積層した燃料電池が開示されている。

【特許文献 1】特開 2007-227365 号公報

【特許文献 2】特開 2005-056671 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記したように、従来例の特許文献 1 に記載の燃料電池装置によれば、各セルへ燃料ガスを均一に供給し、効率的に不純物ガスを排出することができる。

しかしながら、この装置においては、上記した絞り構成による各セルの燃料流路の圧力損失によって、起動時の燃料流路内における燃料ガス置換に要する時間については、何も考慮されていない。

燃料ガス置換の時間を短縮する方法の一つとして、供給燃料ガスの圧力を上げる方法が挙げられるが、コストや法規制、安全性の観点から、供給燃料ガスの圧力には上限があるた

10

20

30

40

50

め、燃料電池が発電可能な状態になるまでの時間を短縮することには限界があった。

【0007】

また、特許文献2に記載の燃料電池は、ガス流通溝に設置された絞り弁をアクティブに制御するため、各セルへ均一に燃料を供給することができるものの、自動絞り弁や制御回路、センサなどが必要となり、燃料電池システムの大型化やコストに課題を有している。

【0008】

本発明は、上記課題に鑑み、発電中に一定の燃料ガスを連続的に排出しつづけるフロータイプの燃料電池を構成するに当たり、

燃料電池スタック内の各セルへ均一に燃料ガスを供給し、効率的に不純物ガスを排出でき、燃料ガス置換時間の短縮化とシステムの小型化を実現することが可能となる燃料電池の提供を目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記課題を解決するため、つぎのように構成した燃料電池を提供するものである。

本発明の燃料電池は、燃料ガスを該燃料ガスが消費される発電部に供給する燃料流路を備え、

前記発電部の発電中に一定の燃料ガスを連続的に排出しつづけるフロータイプの燃料電池であって、

前記燃料流路は、前記発電部を含むアノード室流路と、該アノード室流路の一方に接続された燃料ガスが供給される供給流路と、該アノード室流路の他方に接続された燃料ガスが排出される排出流路と、を備え、

前記アノード室流路内には、前記発電部の発電により生じた水により流量を変化させる可変流量制限手段が設置され、該可変流量制限手段によって発電中乃至発電終了後の一定期間、前記燃料ガスの流れが減少可能とされていることを特徴とする。

また、本発明の燃料電池は、前記可変流量制限手段が、前記アノード室流路内に設置された多孔質体で構成され、前記多孔質体により燃料ガスの流れの上流側に向かって、発電によって生じる水を溜めるための凹部が形成されることを特徴とする。

また、本発明の燃料電池は、前記凹部が、該凹部を形成する面の少なくとも一面が前記燃料流路の流路壁で構成されていることを特徴とする。

また、本発明の燃料電池は、前記流路壁が、前記凹部の表面の少なくとも一部が親水性を有することを特徴とする。

また、本発明の燃料電池は、前記凹部が、該凹部を形成する面の少なくとも一面が膜電極接合体で構成されていることを特徴とする。

また、本発明の燃料電池は、前記凹部が、該凹部の内部に吸水または吸湿により膨潤して体積が増加する膨潤部材を有することを特徴とする。

また、本発明の燃料電池は、前記多孔質体が、アノード室流路における前記排出流路側に設置されていることを特徴とする。

また、本発明の燃料電池は、前記多孔質体が、前記アノード室流路内に設けられたアノードガス拡散層と一部接して配置されていることを特徴とする。

また、本発明の燃料電池は、前記可変流量制限手段が、前記アノード室流路内に設置された複数の多孔質体で構成され、

前記多孔質体の少なくとも一つは細孔内部へ水を吸収しやすい性質を有し、前記多孔質体のうち少なくとも一つは細孔内部へ水が浸入しにくい性質を有することを特徴とする。

また、本発明の燃料電池は、前記可変流量制限手段が、前記アノード室流路内に設置された多孔質体で構成され、

前記多孔質体は大きな細孔と小さな細孔とによる複数の細孔径分布ピークを有する多孔質体で構成されていることを特徴とする。

また、本発明の燃料電池は、前記多孔質体が、アノード室流路における前記排出流路側に設置されていることを特徴とする。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、発電中に一定の燃料ガスを連続的に排出しつづけるフロータイプの燃料電池を構成するに当たり、

燃料電池スタック内の各セルへ均一に燃料ガスを供給し、効率的に不純物ガスを排出でき、燃料ガス置換時間の短縮化とシステムの小型化を実現することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の上記構成によれば、発電中に一定の燃料ガスを連続的に排出しつづけるフロータイプの燃料電池を構成するに当たり、燃料ガス置換時間の短縮化とシステムの小型化を実現することができる。

また、このようにフロータイプの燃料電池とすることで、電解質膜を通じて燃料流路内に侵入してくる窒素を含む不純物ガスを発電部を有するアノード室流路内の一部に蓄積させることなく発電することができる。

フロータイプの燃料電池は、排出ガスを循環させて再度燃料ガスとして利用したり、バルブなどで排出ガス流量を絞ったりする構成をとることで燃料利用効率を高めることができる。

また、本発明の上記したアノード室流路内には、前記発電部の発電により生じた水による流量を変化させる可変流量制限手段が設置され、該可変流量制限手段によって発電中乃至発電終了後の一定期間、前記燃料ガスの流れが減少可能とされた構成によれば、

燃料ガスの逆流防止および効率的な不純物ガスの排出による燃料ガスの均一供給といった流量制限手段の効果を維持しながら、燃料ガス置換時間の短縮化とシステムの小型化、簡略化が可能となる。

また、本発明の上記構成によれば、流量制限手段として燃料流路内に設置された多孔質体により可変流量制限手段を構成し、これを流量制限手段として機能させることで、設置された箇所から前記燃料流路の上流側と下流側とで差圧を発生させることができる。

これにより、燃料電池の供給流路から発電部を含むアノード室流路まで均一に燃料を供給できるように燃料流路の流路抵抗を適宜設計することが可能になり、同時に排出流路から不純物ガスを含む燃料ガスの逆流を防止することができる。

【0012】

さらに、より具体的に、例えば上記流量制限手段をアノード室流路内に設置された多孔質体で構成し、前記多孔質体により燃料ガスの流れの上流側に向かって、発電によって生じる水を溜めるための凹部が形成されるように構成する。

これにより、発電により生じた水が凹部に溜まることにより、多孔質体を通過する燃料ガスのパスが変化し、より流路抵抗の高いパスを通過することにより、流量を減少させることができる。

そして、凹部に水が存在する間は流路抵抗が高い状態になるため、発電中乃至発電後一定期間において、燃料ガス流量を減少させることができる。

さらに、前記凹部を、該凹部を形成する面の少なくとも一面が前記燃料流路の流路壁で構成することができる。その際、前記凹部の表面の少なくとも一部が親水性を有する構成とすることにより、凹部に水が溜まりやすくなることができる。流路壁はセパレータや電極板などで形成されるため、燃料電池の冷却機構により冷却されている場合が多い。

そのため、流路壁表面は多孔質体に比べて温度を低い状態にしやすい、結露を発生させやすい。さらに流路壁表面を親水性とすることで、凹部に短時間で確実に水を溜めることが可能となる。

また、前記凹部を、該凹部を形成する面の少なくとも一面が膜電極接合体で構成することにより、凹部内部に溜まった水による燃料ガスのパス変化を電解質膜の膨潤により実現することが可能となる。

電解質膜は発電により生じた水を吸水し、膨潤することが知られている。電解質膜の膨潤率は膜の種類や条件などにも依存するが、膜厚に対して約10%ほどとされている。

10

20

30

40

50

このように電解質膜が膨潤することにより、凹部を電解質膜が埋め、流量を変化させることができる。

また、前記凹部を、該凹部の内部に吸水または吸湿により膨潤して体積が増加する膨潤部材を有する構成とすることで、発電により生じた水を膨潤部材に効率的に吸収させることが可能となる。結露した水分だけでなく気体状態の水分も吸収することが可能となり、さらに膨潤するため、より少ない水分で凹部内部を埋めることができる。

さらに、前記多孔質体が、前記アノード室流路内に設けられたアノードガス拡散層と一部接して配置されている構成とすることにより、アノードガス拡散層と多孔質体の間における過剰の結露水による流路の閉塞を防止することができる。

このような閉塞が発生すると、膜電極接合体を介して侵入する窒素を含む不純物ガスが流路内に蓄積し、燃料電池特性の低下や劣化などを引き起こす可能性がある。

アノードガス拡散層と多孔質体が接することで、流路内の結露が発生する空間が無くなり、多孔質体を発電部とほぼ同等の温度条件にすることができるため、結露による流路の完全閉塞を防止することが可能となる。

また、可変流量制限手段を、前記アノード室流路内に設置された複数の多孔質体で構成するに際し、

前記多孔質体の少なくとも一つは細孔内部へ水を吸収しやすい性質を有し、前記多孔質体のうち少なくとも一つは細孔内部へ水が浸入しにくい性質を有する構成とすることができる。

このように、細孔内部へ水を吸収する多孔質体と細孔内部へ水を吸収しにくい2種類の多孔質体により構成することにより、多孔質体に凹部を形成しなくても可変流量制限が実現可能となる。2種類の多孔質体を適宜選択することにより、所望の流量を容易に実現することが可能となる。

また、可変流量制限手段を、大きな細孔と小さな細孔とによる複数の細孔径分布ピークを有する多孔質体で構成することにより、多孔質体に凹部を形成しなくても可変流量制限が実現可能となる。

これにより、1種類の多孔質体を設置するだけで実現可能であり、簡単な構成とすることができる。

【0013】

以下に、本発明における燃料ガスを該燃料ガスが消費される発電部に供給する燃料流路を備え、前記発電部の発電中に一定の燃料ガスを連続的に排出しつづけるフロータイプの燃料電池の実施形態について、図に基づいて更に詳細に説明する。

(実施形態1)

実施形態1として、燃料電池の燃料流路内において可変流量制限手段が設置され、前記可変流量制限手段が凹部を有する多孔質体で形成された構成例について説明する。

図1に、本実施形態における燃料電池の単セルについての構成を説明する断面図を示す。

図2は図1の可変流量制限手段周辺の拡大図である。

図1において、1は燃料電池の単セル、2は膜電極接合体、3はアノードガス拡散層、4はカソードガス拡散層、5は酸化剤供給層、6はアノード集電体、7はカソード集電体、8は絶縁板、9はエンドプレートである。

10は供給流路、11はアノード室流路、12は排出流路、14は可変流量制限手段である。

また、図2において、可変流量制限手段14を構成する多孔質体の凹部15を示している。

【0014】

本実施形態における燃料電池の単セル1は、図1に示す構成例では、アノード室流路11内の排出流路側12に可変流量制限手段14を備える。

また、燃料電池の単セル1には、膜電極接合体2が中心に配置され、両面にそれぞれアノードガス拡散層3、カソードガス拡散層4が配置される。

膜電極接合体2は、周知のように、固体高分子電解質膜の両面に触媒層を含む電極を形成

10

20

30

40

50

したものである。

固体高分子電解質膜には、一般にパーフルオロスルホン酸系のプロトン交換樹脂膜などが用いられるが、本発明は固体高分子電解質膜の種類によらず実施することができる。

【0015】

上記膜電極接合体2における固体高分子電解質膜の両面に形成される触媒層は、通常燃料電池反応を促進する触媒とプロトン導電性を有する電解質からなり、必要に応じて触媒担体や疎水剤、親水剤などを含む。

一般に用いられる触媒としては、白金や白金合金の微粒子、白金担持カーボンなどが知られているが、本発明はこれらの触媒の種類によらず実施することができる。

アノードガス拡散層3およびカソードガス拡散層4は、ガス透過性と電気伝導性を有する層である。

すなわち、電極反応を効率良く行わせるために燃料や酸化剤を触媒の反応領域へ均一かつ十分に供給し、電極反応によって生じる電荷をセル外部に取り出す機能を有している。

一般に、ガス拡散層は多孔質カーボン材料が用いられ、本発明においてもこれら一般的な材料を用いることができる。

【0016】

酸化剤供給層5は、カソードガス拡散層4の外側に配置され、カソードガス拡散層4表面へ空気もしくは酸素などの酸化剤を供給する機能と、カソード集電体7とカソードガス拡散層4の電氣的接続を付与する機能を有する。

酸化剤供給層5としては、発泡金属や多孔質カーボン構造体、金属メッシュ、酸化剤供給用の溝を有する導電体板などが例示できる。

図1では、カソード側にのみ供給層が配置された燃料電池を例示しているが、アノードガス拡散層3外側に同様の機能を有する燃料供給層を配置する構成でも良い。

本実施形態においては、アノードガス拡散層3がガス拡散層としての機能と燃料供給層としての機能を兼ねている。

【0017】

アノード集電体6およびカソード集電体7は、金属やカーボンなどの導電性材料により形成された板状の部材であり、燃料電池反応により生成した電子を外部へ取り出す機能を有する。

したがって、アノード集電体6およびカソード集電体7は、それぞれアノードガス拡散層3および酸化剤供給層5に接触して配置され、外部へ出力を取り出すための端子を有する。

【0018】

絶縁板8は、エンドプレート9とアノード集電体6もしくはカソード集電体7間を電氣的に絶縁する機能を有する。

絶縁板8は、例えば樹脂などで形成することができる。エンドプレート9は、燃料電池に対して均一に締結圧を伝達する機能を有する。

エンドプレート9は、剛性材料、例えばSUSなどで形成することができる。本発明において、一对のエンドプレート9の一方に燃料ガスの供給流路10および排出流路12が形成されている構成が例示されているが、この構成に限定されるものではない。

【0019】

可変流量制限手段14は、燃料流路13のアノード室流路11中、排出流路12側に配置される。

可変流量制限手段14は、発電前や発電後の燃料ガス流量に比べて発電中乃至発電終了後一定期間の燃料ガス流量を減少させる機能を有する。

また、減少した燃料ガス流量はゼロではない一定値に保たれる。このような機能は、発電によりカソード側に発生した水が膜電極接合体2を通じて逆拡散してアノード流路11内に侵入し、この水が可変流量制限手段14近傍で結露することにより発現する。

この結果、可変流量制限手段14を通過する燃料ガスのパスが変化して流路抵抗が増加することで、流量が絞られることになる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

発電前や発電後の乾燥状態における燃料ガスのパスと発電中や発電終了後一定期間の湿潤状態における燃料ガスのパスを図 3 に模式的に示す。

実線で描かれた線が乾燥状態におけるパス、点線で描かれた線が湿潤状態におけるパスを示す。凹部 1 5 に発電により生じた水が溜まると、乾燥状態には実線のようなパスを通して排出されていた燃料ガスは、点線のようなパスを通して排出されることになる。

このようなパスの変化により、燃料ガスが多孔質体（流路抵抗体）を通過する距離が長くなるため流量が減少する。

このような機能を有することで、燃料ガスの逆流防止や均一供給といった流量制限手段の効果に加えて、乾燥時は流量が大きいことから、起動時の燃料ガス置換を素早く行うことが可能となる。

10

【 0 0 2 1 】

可変流量制限手段 1 4 により制限される流量の下限値は、燃料流路 1 3 中に侵入する不純物ガスの流量により決定される。

ここで可変流量制限手段 1 4 により制限される流量の下限値とは、発電中乃至発電終了後一定期間（湿潤状態）における流量のことである。

主に膜電極接合体 2 を通じて侵入する窒素などの不純物ガスは、発電中乃至発電終了後一定期間といった膜電極接合体 2 が高温、高加湿状態の時に流量が最も大きくなる。

燃料流路 1 3 内に侵入する不純物ガスの流量よりも可変流量制限手段 1 4 により制限される流量が小さいと、燃料流路 1 3 内に不純物ガスが徐々に蓄積されることになる。

20

その結果、アノード室流路 1 1 内の燃料ガス濃度が低下し、燃料電池性能へ影響を与えたり、劣化反応が発生したりする恐れがある。

したがって、可変流量制限手段 1 4 により制限される流量の下限値は、燃料流路 1 3 内に侵入する不純物ガス流量よりも大きいことが求められる。

【 0 0 2 2 】

発電前や発電終了後（乾燥状態）における可変流量制限手段 1 4 により制限される流量は、求められる燃料電池内の燃料流路 1 3 を燃料ガスへ置換するのに掛かる時間により決定される。

乾燥状態における可変流量制限手段 1 4 の流量は、直接的に燃料ガスへの置換時間に対応する。

30

そのため、より短時間での燃料ガス置換が必要な系においては、より大きな流量が必要となる。

これは、燃料電池のシステムやアプリケーションなどにより大きく異なる。

【 0 0 2 3 】

可変流量制限手段 1 4 は、多孔質体により構成される。

ここで多孔質体とは、複数の気孔を有し、さらにそれらの気孔が一方の面から他方の面まで連結しているような連通孔を有する構造体を指す。

多孔質体の一例として、各種フィルター、メッシュ、発泡ポリマーや発泡金属、複数のパイプを連結したものなどが例示できる。

可変流量制限手段 1 4 を構成する多孔質体の形状は、燃料ガスの流れの上流側に向かって凹部 1 5 を有する。

40

凹部 1 5 とは多孔質体の細孔により形成されるものを指すのではなく、多孔質体の形態により構成されるものであり、この凹部 1 5 に発電により生じた水が溜まることにより燃料ガスのパスが変化し、燃料ガスの流路抵抗を変化させるものである。

凹部 1 5 を有することにより、多孔質体を通るガスにとって最も流路抵抗の低いパスが凹部 1 5 を通過することになる。

つまり、発電前や発電終了後（乾燥状態）においては流量が大きくなる。

一方、発電中乃至発電終了後一定期間（湿潤状態）においては、発電により生じた水が凹部 1 5 に溜まって該凹部を水が埋めるため、ガスは多孔質体の凹部 1 5 を通ることができなくなる。

50

そのため、発電前よりも流路抵抗が大きくなり、流量が減少する。発電終了後に多孔質体の凹部 15 を埋めていた水が除去されると、ガスは凹部 15 を通るため、再び流量が大きくなる。

多孔質体が凹部 15 を有することで、発電により生じた水を凹部 15 内部にトラップし、受動的に流量が変化する可変流量制限手段 14 を実現することができる。

【0024】

図 4 に、可変流量制限手段 14 が凹部 15 を有する多孔質体により構成されている流路形状の構成例を示す。

図 4 (a) はアノード室流路の中ほどに設置された多孔質体 14 により凹部 15 が形成されている例であり、図 4 (b) はアノード室流路の排出流路側 12 に設置された多孔質体 14 により凹部 15 が形成されている例を示している。

また、図 4 (c)、(e)、(g) はアノード室流路の中ほどに設置された多孔質体 14 および燃料流路 13 の流路壁 16 により凹部 15 が形成されている例を示している。

また、図 4 (d)、(f) はアノード室流路の排出流路側 12 に設置された多孔質体 14 および燃料流路 13 の流路壁 16 により凹部 15 が形成されている例を示している。

これらのように凹部 15 を有する多孔質体 14 は様々な形状をとることができる。

凹部 15 を通り、排出流路 12 へ向かう最短距離は最も流路抵抗の低いパスとなり、発電により生じた水が溜まり、多孔質体 14 を通過するガスのパスが変化することで流量が変化する。

【0025】

図 4 (c) ~ (g) のように凹部 15 を形成する面のうち一面が流路壁 16 で構成されていることにより、凹部 15 内部へ水を、より短時間で溜めることが可能となる。

流路壁 16 は一般的にセパレータや電極板、集電体などの部材により構成されている。

これらの部材は燃料電池を安定に発電させるため、冷却システムにより冷却することができる場合が多い。

したがって、多孔質体表面の温度よりも流路壁 16 表面の温度の方が低い状態となるため、流路壁 16 で水が結露しやすく、凹部 15 内部へ結露水が溜まっていくことになる。

さらに、凹部 15 を形成する流路壁 16 表面の一部が親水処理されていることで、結露水を凹部 15 内部へ効率的に導くことが可能となり、より短時間で凹部 15 内部を水で埋めることが可能となる。

親水処理は、例えばプラズマ処理や無機被膜表面処理、さらに表面の凹凸化など公知の技術を用いて流路壁 16 表面を親水処理することができる。

【0026】

さらに、水を効率的に凹部へ集めて効率的に流量を変化させるために、凹部 15 内部に吸水または吸湿により膨潤して体積が増加する膨潤部材 17 を設置してもよい (例えば図 5 に示すような構成)。

凹部 15 内部へ前記膨潤部材 17 を設置することにより、結露した水分だけではなく気体状態の水分も前記膨潤部材 17 によってトラップすることが可能となり、より短時間で流量を変化させることが可能になる。

膨潤部材 17 は水分子を自重の数十倍から数千倍まで吸収して保持することが可能であり、例えば、イオン性官能基を導入した高分子状の網目構造を有する樹脂が例示できる。

アクリルアミド - アクリル酸を含むポリアクリル酸塩系高分子樹脂やデンプン - アクリロニトリル共重合体、変性アルキレンオキサイド樹脂等の高分子樹脂を主成分とするものなどが挙げられる。

膨潤部材 17 としては、膨潤性を有するものであれば上記以外の物質でも使用可能である。

これらの高分子樹脂の形状は、粉末状、ペレット状、繊維状、シート状、スポンジ状、パール状 (真球状) あるいはクラスター状 (真球の集合体) などである。

これらの形状の高分子樹脂を凹部内部から流路内へ流出することのないように固定化して使用することが好ましい。

10

20

30

40

50

また、これらの高分子樹脂を別の熱可塑性樹脂に混合したり、担持させたり、付着させたものを使用してもよい。

吸湿乃至吸水して膨潤した時に、凹部 15 内部のガス抵抗が上昇し、燃料ガスのパスを変化させることができればどのような形態でも前記膨潤部材 17 を用いることができる。

さらに、これらの膨潤部材 17 の中でも、吸湿乃至吸水しやすく離水しやすい膨潤部材 17 が燃料電池のオン・オフに短時間で対応することが可能であるため好ましい。

【0027】

最適な凹部のサイズについて、図 6 を用いて説明する。

図 6 には断面が円形である流路内に凹部を有する多孔質体が設置された図を示す。X > Y、a > b として図面が描かれている。好ましい可変流量制限手段 14 の機能として、

- (1) 発電前と発電中の流量差が大きいこと、
 - (2) 発電開始後すぐに流量が制限されること、
- が求められる。

上記 (1) を実現するためには、a および b をできる限り大きくすることである。

しかしながら、上記 (1) と同時に上記 (2) を実現するためには、a および b を大きくしてしまうと凹部の体積が大きいため、凹部を水で埋めるのに時間が掛かる。

そのため、a もしくは b のどちらかを小さくすることが求められる。凹部の体積はつぎの式 1 に示すように b の 2 乗が掛かっているため、b を小さくすることで、より効率的に上記 (1) および上記 (2) を両立することができる。

$$\text{凹部の体積} = a \times \pi (b / 2)^2 \dots \dots (\text{式 1})$$

したがって、a > b となるように、凹部のアスペクト比を設定することで、所望の可変流量制限手段 14 を得ることができる。

アスペクト比が大きくなるほど、凹部 15 の体積は小さくなり、発電開始後から流量が制限されるまでの時間を短くすることができる。

【0028】

(実施形態 2)

実施形態 2 として、燃料電池の燃料流路内に設置された可変流量制限手段が凹部を有する多孔質体で形成され、凹部を形成する一部が膜電極接合体で形成された構成例について説明する。

図 7 に、本実施形態における凹部を形成する面のうち一面が膜電極接合体により形成された可変流量制限手段の構成例を説明する模式図を示す。

図 7 (a)、(c) はアノード室流路の中ほどに上記凹部が形成された例を示す図であり、図 7 (b) はアノード室流路の排出流路側 12 に上記凹部が形成された例を示す図である。

【0029】

本実施例のような構成をとることにより、発電により生じた水を膜電極接合体 2 が吸水し膨潤することで凹部 15 を埋め、燃料ガスのパスが変化して流量を減少させることができる。

実施形態 1 のように、流路抵抗の低い凹部 15 を埋めるものが水ではなく膜電極接合体 2 とすることにより、流路壁 16 表面の親水処理や膨潤部材 17 の使用などを行うことなく可変流量制限手段 14 を実現可能になる。

さらに、膜電極接合体 2 の膨潤率は膜の種類と発電の条件により決定されるため凹部 15 のサイズも容易に決定することができる。

例えば膜電極接合体を構成する電解質膜として NRE - 212 (DuPont 社製) を用いた場合、膜の膨潤率は 10 ~ 15 % (23 50 % RH から 23 ~ 100 の水に浸漬した場合) 程度である。

したがって、この膜電極接合体 2 の膜厚が約 50 μm であることから凹部 15 のサイズ (多孔質体と乾燥状態における膜電極接合体の隙間) を約 7.5 μm 以下に設計すればよい

。

【0030】

さらに、本実施形態においては、膜電極接合体2の膨潤により凹部15が埋められることに加え、発電により生じた水も凹部15を埋めることによって流量を変化させてもよい。

膜電極接合体2の膨潤のみでは上記のように多孔質体14と膜電極接合体2の隙間を精密に設計する必要がある。

膜電極接合体2の膨潤に加えて水による凹部15の閉塞を併せることで、多孔質体14と膜電極接合体2の距離について設計に余裕を与えることができるため、より容易に可変流量制限手段14を実現することができる。

10

【0031】

(実施形態3)

実施形態3として、燃料電池の燃料流路内に設置された可変流量制限手段が凹部を有する多孔質体で形成され、前記可変流量制限手段がアノードガス拡散層と一部接して配置した構成例について説明する。

図8に、本発明の実施形態3における凹部15を有する多孔質体とアノードガス拡散層3が接して流路内に設置されている可変流量制限手段の構成例を説明する模式図を示す。

図8(a)は凹部15が多孔質体により構成されている場合、図8(b)は凹部を形成する面の一つが流路壁16により構成されている場合、図8(c)は凹部15を形成する面の一つが膜電極接合体2により構成されている場合をそれぞれ例示している。

20

【0032】

多孔質体14は凹部15を維持しながらアノードガス拡散層3に接して配置されている必要がある。

多孔質体14とアノードガス拡散層3が接して設置されることにより、例えばウェット条件で長時間発電した場合において、多孔質体14とアノードガス拡散層3の間に過剰の結露水の発生により流路を完全に閉塞するのを防ぐことができる。

多孔質体14とアノードガス拡散層3が一部接して配置されることにより、多孔質体14を発電部(アノードガス拡散層3)に近い温度条件に置くことができるため、結露を防止することができる。

30

また、接していることにより結露する空間を無くすることができるため、結露は多孔質体14の凹部15でのみ発生し、流路の完全閉塞を防止することが可能となる。

本実施形態のような構成によれば、燃料電池の運転条件として、ドライからウェットと幅広い運転条件を選択することが可能となる。

【0033】

(実施形態4)

実施形態4として、燃料電池の燃料流路内に設置された可変流量制限手段が複数の多孔質体で形成された構成例について説明する。

図9に、本実施形態における可変流量制限手段の構成例を説明する模式図を示す。

図9(a)はアノード室流路の中ほどに上記可変流量制限手段が形成された例を示す図であり、図9(b)はアノード室流路の排出流路側12に上記可変流量制限手段が形成された例を示す図である。

40

図9に示すように、発電により生じた水に対する親和性の異なる二つの多孔質体を燃料流路内に設置することにより、可変流量制限手段を実現できる。

例えば、水に対する親和性が高い多孔質体の流路抵抗を小さく、水に対する親和性の低い多孔質体の流路抵抗を大きく設定することで、発電中乃至発電終了後一定期間の流量を減少させることが可能になる。

二つの多孔質体は、燃料流路内のガスの流れに対して平行に配置させることで可変流量制限手段として機能する。

水に対する親和性の異なる二つの多孔質体を図のようにガスの流れに対して平行に重ねて

50

配置する。発電が開始されると水に対する親和性の高い多孔質体 18 に優先的に水が溜まり細孔が閉塞する。

その結果、水に対する親和性の低い多孔質体 19 を通ってのみガスが排出されるため、流量が減少する。

【0034】

ここで水に対する親和性の高い多孔質体 18 とは、多孔質体の有する細孔内部に水を吸収しやすい性質を有する多孔質体であり、水を吸収することで多孔質体の流路抵抗が大きく増加する多孔質体と言う。

例えば、親水性の多孔質体や細孔内部に吸水材や吸湿材を有する多孔質体、親和性の低い多孔質体に比べて相対的に温度が低い状態にあり細孔内部で結露が発生しやすい多孔質体などが例示できる。

一方、水に対する親和性の高い多孔質体 18 に対し、水に対する親和性の低い多孔質体 19 とは、細孔内部へ水が浸入しにくい性質を有する多孔質体であり、発電中においても細孔内部は水により満たされることがない多孔質体と言う。

例えば、撥水性の多孔質体や温度が相対的に高い状態にあり細孔内部で結露が発生しにくい多孔質体などが例示できる。

【0035】

上記のような水に対する親和性の高い多孔質体 18 と親和性の低い多孔質体 19 を重ねて流路内に設置することで可変流量制限手段 14 を実現できる。

このように構成すると、親和性の高い多孔質体 18 の流路抵抗は発電前や発電後（乾燥状態）における流量を決定し、親和性の低い多孔質体 19 の流路抵抗は発電中や発電終了後一定期間（湿潤状態）における流量を決定する。

したがって、所望の可変流量制限手段 14 を得るためには、これら二つの多孔質体（18、19）の流路抵抗や厚さなどを適宜選択すればよい。

ここでは二つの多孔質体で構成された例を示したが、必要に応じて三つ以上の多孔質体で可変流量制限手段 14 を構成することもできる。

【0036】

また、図 10 に示すように、大きな細孔と小さな細孔とによる複数の細孔径分布ピークを有する多孔質体 20 を流路内に設置してもよい。

大きな細孔は発電前や発電後（乾燥状態）における流量を決定し、水が大きい細孔内にトラップされることで閉塞される。

小さな細孔は発電中や発電終了後一定期間（湿潤状態）における流量を決定し、乾燥状態に比べて流量が減少した状態となる。

このような 2 つ以上の細孔径分布ピークを有する多孔質体としては、骨格部分に微細な細孔を有する発泡金属などの構造体が例示できる。

【実施例】

【0037】

以下に、本発明の実施例における凹部を有する親水性 P T F E フィルターを用いて可変流量制限手段を設置した燃料電池の単セルの構成について説明する。

図 11 に、本実施例における燃料電池の単セルの構成を説明する模式図を示す。

図 11 には、実施形態 1 で説明した図 1 と同じ構成に同一の符号が付されているので、共通する部分の説明は省略する。

【0038】

本実施例において、固体高分子電解質膜として、N a f i o n R 膜（デュポン社製、N R E - 2 1 2 ）を用いた。

触媒層として、白金酸化物からなる樹枝状構造体を適切な還元処理を行うことで得られる白金樹枝状構造体を含む触媒層を用いた。

白金酸化物からなる樹枝状構造体を形成する基材として P T F E シート（日東電工社製、ニトフロン R ）を用い、反応性スパッタ法により、触媒前駆体である白金酸化物からなる樹枝状構造体を 2 μ m の厚さで形成した。

10

20

30

40

50

このときのPt担持量は 0.68 mg/cm^2 であった。なお、Pt担持量は蛍光X線分析により測定した。

反応性スパッタは、全圧 4 Pa 、酸素流量比 $(Q_{O_2}/(Q_{Ar}+Q_{O_2}))70\%$ 、基板温度 25°C 、投入パワー 4.9 W/cm^2 の条件にて行った。

得られた白金酸化物からなる樹枝状構造体に適切な疎水化処理を施した後に、プロトン導電性電解質の塗布を行った。

プロトン導電性電解質は $5\text{ wt. \% NaFion}$ （登録商標）溶液（和光純薬社製）をイソプロピルアルコール（和光純薬社製、特級）を用いて5倍に希釈した溶液を 1 cm^2 当たり $10\text{ }\mu\text{l}$ 塗布後、溶媒を揮発させることで触媒層を形成した。

【0039】

得られた触媒層を所定面積に切り出し、固体高分子電解質膜の両面に配置してホットプレス（ 4 MPa 、 150°C 、30分間）を行うことで膜電極接合体を得た。

アノードガス拡散層およびカソードガス拡散層にはカーボンクロス（E-TEK社製、アノード：LT 2500-W、カソード：LT 1200-W）、酸化剤供給層には発泡金属（住友電気社製、セルメット#5）を用いた。

アノードおよびカソード集電体は、SUS板を加工したものを用いた。加工したSUS板の表面に接触抵抗を低減させるための金メッキを施したものを使用した。

【0040】

図12にアノード集電体の構成を示す斜視図を示す。

アノード集電体6にはアノードガス拡散層3の厚さに対応する深さの凹部が掘り込まれており、アノード室流路11はアノードガス拡散層3で満たされる構成とした。

この構成では、アノードガス拡散層がアノード室流路の機能を有する。アノードガス拡散層3で満たされたアノード室流路11の水素流量は、水素圧力を 0.1 MPa で供給したときに約 0.5 ml/sec となった。

可変流量制限手段には、親水性PTFEフィルター（ミリポア社製、Omni pore 0.1 μm ）を用いた。

【0041】

図13に、本実施例の図11における可変流量制限手段周辺の拡大図を示す。

図13に示すように、アノード側ガス拡散層の側面に隣接する位置にアノード室流路内下流に親水性PTFEフィルターを設置し、電解質膜とフィルターの間に空間を設け、電解質膜とフィルターにより凹部を形成した。

流路とフィルターの間に隙間が発生しないようにシール材22（3M社製、シリコン系接着剤）を用いて封止した。流路幅（図13中のaに相当）は 0.4 mm 、フィルター厚さ（図13中のbに相当）は $60\text{ }\mu\text{m}$ であった。

セル締結の際に膜電極接合体2がアノード室流路側へ入りこむため、凹部サイズは流路幅とフィルター厚さから計算されるものよりも多少小さくなる。

可変流量制限手段を設置した後の水素フロー量は、水素圧力を 0.1 MPa で供給したときの水素フロー量が約 0.5 ml/sec とほぼ設置前と変わらなかった。

【0042】

上記部材を用いて図11に示した燃料電池を作製し、燃料電池特性の評価を行った。

評価は温度 25°C 相対湿度 50% の環境下、アノードに無加湿の純水素を 0.1 MPa の圧力で供給し、カソードには空気を一定フロー量供給した状態で、 350 mA/cm^2 の定電流測定を行った。

発電は120分間行い、発電停止後もそのまま水素を供給しつづけて可変流量制限手段による流量変化を調べた。

【0043】

図14に、本実施例における燃料電池発電中乃至は発電後の燃料電池の水素フロー量変化のグラフを示す。

発電前に約 0.5 ml/sec 程度であった水素フロー量は発電を開始すると減少して約 0.03 ml/sec 程度まで絞られていった。

10

20

30

40

50

発電前と比べて流量は約 1 / 17 となったが、ゼロになることはなかった。

これは電解質膜と多孔質体により形成された凹部へ発電により生じた水が溜まり、燃料ガスのパスが変化することで流量が大幅に減少したと考えられる。

120 分間の発電中は燃料電池のセル電圧は安定しており、可変流量制限手段による性能への影響は見られなかった。

発電終了後 90 分程度の間はわずかに流量は増加していることがわかる。

これは、多孔質体内の細孔に入った水および凹部内部の水が徐々に抜けている様子および電解質膜が乾燥している様子を表しているものと思われる。

発電終了後 90 分後以降に急激に流量が増加したのは、凹部内部の水が完全に除去され燃料ガスのパスが発電前の状態に戻ったものと思われる。発電の前後で流路を通過する燃料ガスの流量は同じであった。

【0044】

比較例

比較例として、上記実施例の燃料電池において、凹部を設けずに流量制限手段を設置した燃料電池の単セルを構成した。

図 15 に、比較例における燃料電池の単セルの構成を説明する模式図を示す。

図 15 に示すように、凹部のない流量制限手段 23 がアノード室流路 11 内の排出流路 12 側へ設置した燃料電池を比較例とした。

流量制限手段としてセルロス混合エステルタイプメンブレンフィルター (ADVANTEC 社製、A010) を 5 枚重ねて流路内に設置した。

流量制限手段 23 の位置および多孔質体の種類、凹部の有無以外は上記実施例と同様の燃料電池構成とした。

流量制限手段設置前のアノード室流路 11 の水素流量は、水素圧力を 0.1 MPa で供給したときに約 0.5 ml / sec となり、設置した後の水素流量は約 0.01 ml / sec まで絞られた。

【0045】

図 16 に、比較例における燃料電池発電中乃至は発電後の燃料電池の水素フロー量変化のグラフを示す。

発電前と比べて発電中の水素フロー量はわずかに絞られているが、ほとんど変わらずに約 0.01 ml / sec 程度に保たれている。

僅かに流量が減少したのは、流量制限手段であるフィルター内の細孔に生成水が入ったためと考えられる。

発電終了後、徐々に水素フロー量は発電前と同様の水準に戻ることも確認された。

これは多孔質体の細孔に入り込んだ水が徐々に抜けていく様子を表しているものと思われる。発電の前後で流路を通過する燃料ガスの流量は同じであった。

【0046】

以上に説明したとおり、多孔質体で構成された流量制限手段に凹部を形成することで、上記実施例のように可変流量制限手段を実現できる。

また、乾燥状態での流量と湿潤状態での流量が大きく異なることで、起動時の燃料ガス置換を短時間で実現可能となり、発電中においては燃料ガスの整流効果により安定駆動を実現できる。

また、凹部を有する可変流量制限手段を設置することで、比較例に比べて上記実施例では起動時の燃料ガス置換にかかる時間を約 1 / 50 とすることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図 1】本発明の実施形態 1 における燃料電池の単セルの構成を説明する模式図である。

【図 2】本発明の実施形態 1 における図 1 の可変流量制限手段周辺の拡大図である。

【図 3】本発明の実施形態 1 における可変流量制限手段の仕組みを説明する模式図である。

。

【図 4】本発明の実施形態 1 における可変流量制限手段の構成例を説明する模式図である

10

20

30

40

50

。

【図 5】本発明の実施形態 1 における可変流量制限手段の構成例を説明する模式図である

。

【図 6】本発明の実施形態 1 における可変流量制限手段の凹部を説明する模式図である。

【図 7】本発明の実施形態 2 における凹部を形成する面のうち一面が膜電極接合体により形成された可変流量制限手段の構成例を説明する模式図である。

【図 8】本発明の実施形態 3 における凹部を有する多孔質体とアノードガス拡散層が接して流路内に設置されている可変流量制限手段の構成例を説明する模式図である。

【図 9】本発明の実施形態 4 における可変流量制限手段の構成例を説明する模式図である

。

【図 10】本発明の実施形態 4 における可変流量制限手段の構成例を説明する模式図である。

【図 11】本発明の実施例における燃料電池の単セルの構成を説明する模式図である。

【図 12】本発明の実施例におけるアノード集電体の構成を説明する斜視図である。

【図 13】本発明の実施例の図 11 における可変流量制限手段周辺の拡大図である。

【図 14】本発明の実施例における燃料電池発電中乃至は発電後の燃料電池の水素フロー量変化を示すグラフである。

【図 15】比較例における燃料電池の単セルの構成を説明する模式図である。

【図 16】比較例における燃料電池発電中乃至は発電後の燃料電池の水素フロー量変化を示すグラフである。

【符号の説明】

【0048】

1：燃料電池

2：膜電極接合体

3：アノードガス拡散層

4：カソードガス拡散層

5：酸化剤供給層

6：アノード集電体

7：カソード集電体

8：絶縁板

9：エンドプレート

10：供給流路

11：アノード室流路

12：排出流路

13：燃料流路

14：可変流量制限手段（多孔質体）

15：凹部

16：流路壁

17：膨潤部材

18：水に対する親和性の高い多孔質体

19：水に対する親和性の低い多孔質体

20：大小の細孔が共存する多孔質体

21：アノードガス拡散層用凹部

22：シール材

23：流量制限手段

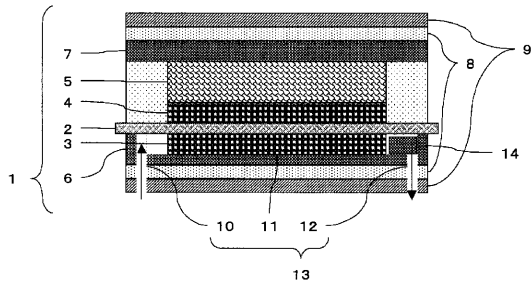
10

20

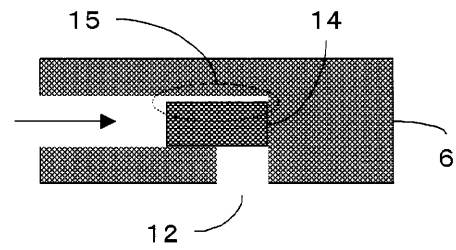
30

40

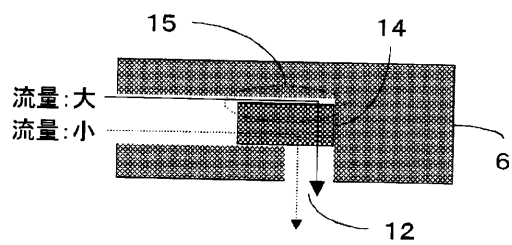
【図 1】



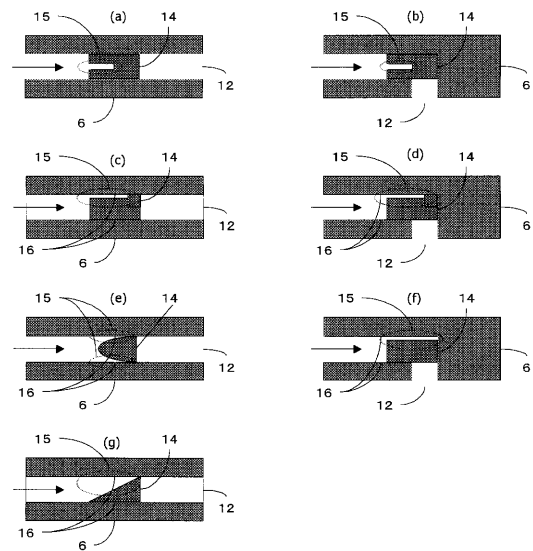
【図 2】



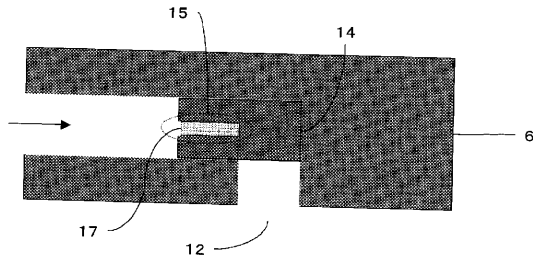
【図 3】



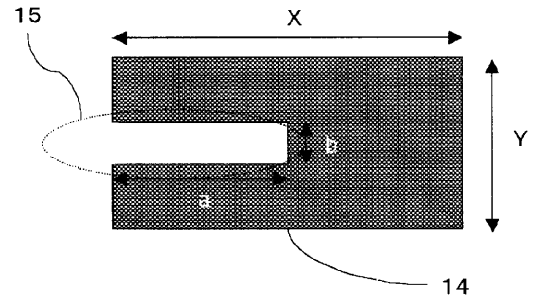
【図 4】



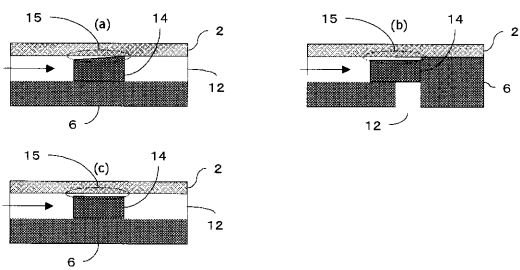
【 図 5 】



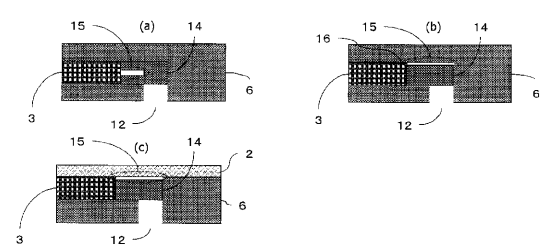
【 図 6 】



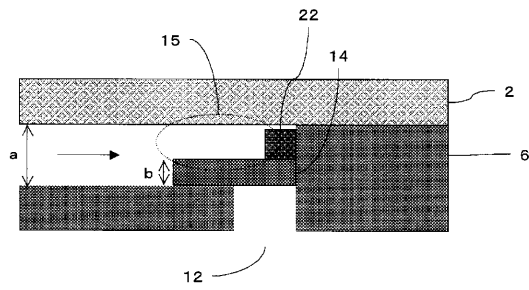
【 図 7 】



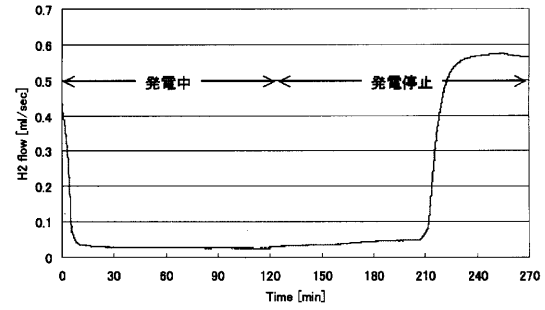
【 図 8 】



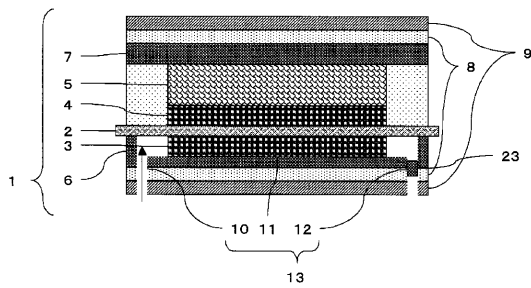
【図 13】



【図 14】



【図 15】



【図 16】

