

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4432650号
(P4432650)

(45) 発行日 平成22年3月17日 (2010. 3. 17)

(24) 登録日 平成22年1月8日 (2010. 1. 8)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 8/04 (2006. 01)

H O 1 M 8/04 L

H O 1 M 4/86 (2006. 01)

H O 1 M 4/86 B

H O 1 M 4/96 (2006. 01)

H O 1 M 4/86 M

H O 1 M 8/02 (2006. 01)

H O 1 M 4/96 B

H O 1 M 8/10 (2006. 01)

H O 1 M 8/02 E

請求項の数 13 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-207996 (P2004-207996)
 (22) 出願日 平成16年7月15日 (2004. 7. 15)
 (65) 公開番号 特開2005-340150 (P2005-340150A)
 (43) 公開日 平成17年12月8日 (2005. 12. 8)
 審査請求日 平成18年7月26日 (2006. 7. 26)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-130274 (P2004-130274)
 (32) 優先日 平成16年4月26日 (2004. 4. 26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005108
 株式会社日立製作所
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
 (74) 代理人 100100310
 弁理士 井上 学
 (72) 発明者 小山 徹
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
 株式会社 日立製作
 所 日立研究所内
 (72) 発明者 久保田 修
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
 株式会社 日立製作
 所 日立研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノードと、そのアノードに対向して配置されたカソードと、そのアノードとカソードに挟持された固体高分子電解質膜とを有する燃料電池部と、前記アノードに液体燃料と水を供給する液体燃料供給部と、アノードに供給された液体燃料と水の混合物の濃度を検出する濃度センサとを備える燃料電池電源装置であって、

前記液体燃料供給部は、前記アノードに供給する液体燃料と水とを1つのポンプで1秒間に100回から0.001回のタイミングで交互に供給する手段を有し、

前記濃度センサで検出された濃度に基づいて、前記ポンプで交互に供給する液体燃料と水の供給量を制御する制御部を有し、

前記制御部は、前記濃度センサで検出された濃度が所定の濃度範囲内になっていない場合に、濃度が所定の範囲内になるように前記液体燃料と水を供給する前記ポンプの時間配分のタイミングを変更することを特徴とする燃料電池電源装置。

【請求項 2】

前記液体燃料供給部は、電磁弁を用いて1つのポンプで前記アノードに液体燃料と水を交互に供給する手段であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池電源装置。

【請求項 3】

前記液体燃料供給部は、圧電ポンプを用いて1つのポンプで前記アノードに液体燃料と水を交互に供給する手段であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池電源装置。

【請求項 4】

前記液体燃料供給部は、ブランジャポンプを用いて１つのポンプで前記アノードに液体燃料と水を交互に供給する手段であることを特徴とする請求項１記載の燃料電池電源装置。

【請求項５】

前記アノードに、前記固体高分子電解質膜と接触する側の面にアノード触媒層と、そのアノード触媒層の前記固体高分子電解質膜と接触しない側の面にアノード拡散層と、そのアノード拡散層の外側に液体燃料流路板とを備え、

前記カソードに、前記固体高分子電解質膜と接触する側の面にカソード触媒層と、そのカソード触媒層の前記固体高分子電解質膜と接触しない側の面にカソード拡散層と、そのカソード拡散層の外側に酸化剤ガス流路板とを備え、

前記アノード拡散層は親水化处理されたものであることを特徴とする請求項１記載の燃料電池電源装置。

【請求項６】

前記アノード触媒層に用いる炭素担体が親水化处理されたものであることを特徴とする請求項５記載の燃料電池電源装置。

【請求項７】

前記固体高分子電解質膜がアルキレンスルホン酸基導入芳香族炭化水素系電解質膜であり、前記アノード触媒層に用いるバインダがアルキレンスルホン酸基導入芳香族炭化水素系電解質であることを特徴とする請求項５記載の燃料電池電源装置。

【請求項８】

前記アノード触媒層の厚みを前記カソード触媒層の厚みよりも大きくしたことを特徴とする請求項５記載の燃料電池電源装置。

【請求項９】

前記カソード触媒層に用いるバインダがアルキレンスルホン酸基導入芳香族炭化水素系電解質であることを特徴とする請求項５記載の燃料電池電源装置。

【請求項１０】

請求項１に記載の燃料電池電源装置をモバイル機器に用いたことを特徴とする携帯用電子機器。

【請求項１１】

請求項１０に記載の携帯用電子機器であって、前記携帯用電子機器は、ノート型パソコンであることを特徴とする携帯用電子機器。

【請求項１２】

請求項１０に記載の携帯用電子機器であって、前記携帯用電子機器は、携帯情報端末であることを特徴とする携帯用電子機器。

【請求項１３】

請求項１０に記載の携帯用電子機器であって、前記携帯用電子機器は、携帯用電話機であることを特徴とする携帯用電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、燃料にメタノールなどの液体を用いた燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器に関する。

【背景技術】

【０００２】

燃料電池は、電気化学反応を用いて燃料の持つ化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換するので、エネルギー効率が低いことに特徴がある。また、燃料電池は燃料のみを交換、或いは補充すれば、発電を連続的に行うことができるので、二次電池の場合に見られるような充電のために携帯用電子機器の動作を一時的に停止するということが不要となる。そのため、近年は携帯用電子機器用の電源用デバイスとして大いに注目されている。

【０００３】

中でも、体積エネルギー密度が水素等のガスに比べると大きい液体燃料、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ジメチルエーテルやエチレングリコール等を用いた燃料電池が検討され、携帯用電子機器用の電源用デバイスとして開発が行われている。

【0004】

近年では、液体燃料としてメタノールを用いた燃料電池、いわゆる直接型メタノール燃料電池(DMFC; Direct Methanol Fuel Cell)の研究・開発が盛んに行われている。

【0005】

その中で、メタノール水溶液容器内のメタノール水溶液の初期濃度を高濃度にして燃料の利用効率の向上とDMFCの出力を向上することができる燃料電池発電装置が提案されている(例えば、特許文献1参照)。この特許文献1は、電池から得られた総電気量からメタノール水溶液容器のメタノール水溶液の濃度を評価し、この評価したメタノール水溶液濃度に応じて電池に供給するメタノール水溶液の流量を制御する燃料電池発電装置である。また、この特許文献1は、長時間駆動が可能なものとして、上記メタノール水溶液容器にメタノール水溶液を補充するメタノール補充手段として第2のメタノール水溶液容器と第2の送液ポンプをさらに備えて電池に供給するメタノール水溶液の流量を制御する燃料電池発電装置(燃料電池電源)である。

【0006】

【特許文献1】特開2003-22830号公報(第2頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、従来の液体燃料を循環使用する燃料電池においては、液体燃料の濃度を検知して所定の濃度に保つ濃度制御機構を用いているので、高濃度の液体燃料を送液するポンプと水を送液するポンプ等の複数のポンプを必要としている。この複数のポンプの使用は、燃料電池電源内のポンプ等の補機が占有するスペースが大きくなり、結果的に燃料電池電源そのものが大型化するという課題がある。

【0008】

本発明の目的は、燃料電池電源を複数のポンプを必要とする燃料電池電源よりも小型化することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

アノードに供給する液体燃料と水とを1つのポンプで交互に供給する手段を備えた燃料電池。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、ポンプの数を減じ、燃料電池を小型化することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明に係る燃料電池電源およびそれを用いた携帯用電子機器の実施形態について、詳しく説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0012】

最初に液体燃料を用いた燃料電池の一例として標準的なDMFCを取り上げて説明する。図1はDMFCの概略構成を示した図である。DMFC100は、固体高分子電解質膜102と、この固体高分子電解質膜102の両面にアノード触媒層103及びカソード触媒層104を一体化して接合した電解質膜/電極接合体(MEA; Membrane Electrode Assembly)と、アノード触媒層103とカソード触媒層104の外側にそれぞれアノード拡散層105とカソード拡散層106とが密着した構成となっている。そして、燃料流路板107がアノード拡散層105の外側にさらに配置されている。この燃料流路板107には燃料供給口108と燃料排出口109とを有する燃料流路110が形成されている。

【0013】

燃料供給口 108 には送液ポンプを介してメタノール水溶液が供給される。また、同様に空気流路板 111 がカソード拡散層 106 の外側にさらに配置されている。空気流路板 111 には、空気供給口 112 と空気排出口 113 とを有する空気流路 114 が形成されている。空気供給口 112 には、プロアや送風ポンプ等によって空気などの酸化剤ガス（ここでは酸素ガス）が供給される。送液ポンプによりメタノール水溶液容器から送られたメタノール水溶液は燃料流路板 107 の燃料供給口 108 に供給されたメタノール水溶液は燃料流路板 107 の溝の部分（燃料流路 110）を流れる。燃料流路 110 を流れるメタノール水溶液は燃料流路板 107 に接しているアノード拡散層 105 に浸み込むことによって、アノード触媒層 103 にメタノール水溶液が均一に供給される。なお、アノード触媒層 103 とアノード拡散層 105 をまとめてアノード電極（負極）あるいはアノードガス拡散電極ともいうが、ここではアノード 120 と略称する。同様に、カソード触媒層 104 とカソード拡散層 106 をまとめてカソード電極（負極）あるいはカソードガス拡散電極ともいうが、ここではカソード 130 と略称する。

10

【0014】

次に、アノード触媒層 103 に供給されたメタノール水溶液の反応について説明する。メタノール水溶液は、次の（1）式に示す反応に従って炭酸ガス（ CO_2 ）、プロトン（ H^+ ）、および電子（ e^- ）に解離される。

【0015】

（化 1）

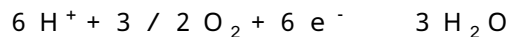


20

生成されたプロトンは固体高分子電解質膜 102 中をアノード 120 側からカソード 130 側に移動し、次の反応式（2）に示す反応に従ってカソード触媒層 104 上で空気中の酸素ガス（ O_2 ）と電子（ e^- ）から水（ H_2O ）を生成する。

【0016】

（化 2）

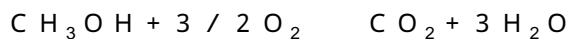


上記反応式（1）、反応式（2）の電気化学反応に基づいた全化学反応式は、反応式（3）式によって表される。DMFC は、（3）式によって化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換して起電力を発生する（発電する）。

【0017】

30

（化 3）



しかしながら、DMFC 100 の燃料流路板 107 を流れるメタノール水溶液は、そのすべてがアノード拡散層 105 に浸み込むことはできない。一部のメタノール水溶液は反応式（1）の反応をすることなく燃料流路板 107 の燃料排出口 109 からそのまま排出される。そのため、DMFC に供給されたメタノール水溶液の利用効率（反応効率）が低くなることは課題である。この効率を高めるために、燃料流路板 107 の構造を改良するなどの試みもなされているが、この利用効率を高めるまでには至っていないのが現状である。そこでこの利用効率を高めるために、燃料流路板 107 の燃料排出口 109 から排出されたメタノール水溶液をメタノール水溶液の容器にいったん戻し、再び利用する試みもなされた。

40

【0018】

しかし、アノード触媒層 103 において、上記（1）式に示すようにメタノールと水は 1 対 1（モル比）で反応するのでメタノール（分子量 = 32）のほうが水（分子量 = 18）よりも消費量が約 1.8 倍ほど大きい。そのため、燃料流路板 107 から排出されたメタノール水溶液をそのままメタノール水溶液の貯蔵容器に戻すと、この貯蔵容器内のメタノール水溶液の濃度は次第に薄くなっていくことになる。そうすると、循環使用して濃度が薄くなったメタノール水溶液をそのまま用いていると電池内部でメタノールが不足し、上記反応式（1）に示す反応が充分に行われないので、起電力（出力電圧）が急激に減少してしまうという課題もある。

50

【 0 0 1 9 】

また、図 1 のアノード触媒層 1 0 3 に供給されたメタノール水溶液中のメタノールと水は、(1) 式に示す反応式に従ってプロトン (H^+) , 炭酸ガス (CO_2) , 電子 (e^-) を生成する。生成した炭酸ガスはアノード触媒層 1 0 3 からアノード拡散層 1 0 5 を通過して燃料流路 1 1 0 を通り、燃料排出口 1 0 9 から排出される。この生成した炭酸ガスは、アノード内のアノード触媒層 1 0 3 又はアノード拡散層 1 0 5 においてメタノール水溶液中で微細な気泡状態から気泡が成長して大きな気泡になる場合があり、この大きな炭酸ガスの気泡は、特にアノード拡散層 1 0 5 中の液体燃料の流れをしばしば妨げることがあった。そのため、アノード触媒層 1 0 3 に供給されるメタノール水溶液が供給不足になり、発電能力が低下する (出力電圧の低下) ことが生じる。

10

【 0 0 2 0 】

そこで、この生成した炭酸ガスをアノード内のアノード触媒層 1 0 3 又はアノード拡散層からスムーズに排出して、アノード触媒層 1 0 3 に供給されるメタノール水溶液の供給を妨げないようにする必要もある。

【 0 0 2 1 】

図 2 には、本発明に係る燃料電池電源の構成図が示されている。

【 0 0 2 2 】

図 2 において、燃料電池電源 1 は、燃料電池部 1 0 , 液体燃料供給部 2 0 , 制御部 3 0 , 電力貯蔵部 4 0 , および酸化剤ガス供給手段 5 0 から主に構成されている。

【 0 0 2 3 】

燃料電池部 1 0 は、図 1 に示した D M F C 1 0 0 と同じ液体燃料電池によって構成されている。燃料電池部 1 0 は、液体燃料供給部 2 0 から供給された液体燃料 (以下、代表例としてメタノールを用いて説明する) と酸化剤ガス供給手段 5 0 から供給された酸化剤ガス (以下、代表例として空気を用いて説明する) との電気化学反応によって発電するものである。液体燃料供給部 2 0 は、水を貯蔵する容器 2 1 , 高濃度のメタノール水溶液を貯蔵する容器 2 2 , および燃料電池部 1 0 に高濃度のメタノール水溶液と水を供給する送液ポンプ 2 3 によって構成されている。制御部 3 0 は、マイクロコンピュータを中心とした論理回路によって構成され、C P U によって信号処理する信号処理手段 3 1 , R O M あるいは R A M などのメモリによって記憶する記憶手段 3 2 , 各種信号を入出力する入出力ポート (図示しない) などをも有するものである。制御部 3 0 は、燃料電池電源 1 全体を制御するもので、燃料電池部 1 0 に供給する高濃度のメタノール水溶液と水の供給量およびその供給用送液ポンプ 2 3 の制御と、電力貯蔵部 4 0 の制御と、酸化剤ガス供給手段 5 0 から燃料電池部 1 0 に供給する空気ブロアの制御とをマイクロコンピュータ等を利用して行うものである。電力貯蔵部 4 0 は D C - D C コンバータ (チョッパ) 4 1 と蓄電部 4 2 (充放電可能な L i イオン二次電池やスーパーキャパシタ等) によって構成されている。電力貯蔵部 4 0 は、燃料電池部 1 0 の発電により得られた直流電力を D C - D C コンバータ (チョッパ) 4 1 で昇圧し、その昇圧された直流電力を充放電可能な L i イオン二次電池やスーパーキャパシタ等の蓄電部 4 2 に充電し、蓄電部 4 2 に充電された電力を外部負荷に放電して供給するものである。なお、この蓄電部 4 2 の L i イオン二次電池やスーパーキャパシタ等は、燃料電池電源 1 の起動時または燃料電池部 1 0 の発電した電力よりも外部回路が必要とする電力が大きいときには放電してその必要電力を供給することができる。また、蓄電部 4 2 のリチウムイオン二次電池やスーパーキャパシタは制御部 3 0 や送液ポンプ 2 3 や空気ブロワ 5 1 等の電源 (図示しない) に用いられる。酸化剤ガス供給手段 5 0 は、空気等の酸化剤ガスを空気ブロワ 5 1 によって燃料電池部 1 0 に供給するものである。

20

30

40

【 0 0 2 4 】

次に、図 3 に基づいて本発明の燃料電池電源 1 の実施形態についてさらに詳しく説明する。

【 0 0 2 5 】

まず、液体燃料であるメタノール水溶液の流れについて説明する。燃料電池部 1 0 即ち

50

、DMFC 100に供給されるメタノール水溶液は、液体燃料供給部20の水容器21とメタノール水溶液容器22から水とメタノール水溶液が交互に送液ポンプ23によって供給される。この水とメタノール水溶液の交互の供給は、液体燃料供給部20の水容器21から供給される水の流路とメタノール水溶液容器22から供給されるメタノール水溶液の流路とを交互に送液ポンプ23の入り口側に設けた電磁弁24によって水の流路とメタノール水溶液の流路とを切り替えて行うものである。なお、電磁弁24を用いずに送液ポンプ23のみによってこの水とメタノールの相互の供給を行うこともできる。この交互に供給された水とメタノール水溶液は、燃料流路板107の燃料供給口108からDMFC 100に供給されて燃料流路110を通じて燃料排出口109から排出される。そして、この排出されたメタノール水溶液は、生成した炭酸ガスが気液分離部25で除かれた後、送液ポンプ23の出口側配管において送液ポンプ23から交互に供給される水またはメタノール水溶液と混合されて燃料流路板107の燃料供給口108へ再び供給される。燃料流路110を流れるメタノール水溶液は、カーボンペーパーのような多孔質体からなるアノード拡散層105に浸み込み、このアノード拡散層105を介してアノード触媒層103に供給される。このとき、メタノール水溶液は、燃料流路板107の凸部分（燃料流路110の溝に相当しない部分）に接しているアノード拡散層へもしみ込み、アノード触媒層103に供給される。アノード触媒層103に供給されたメタノール水溶液は、前述した反応式（1）に従って炭酸ガスとプロトンと電子に解離する。生成されたプロトンは固体高分子電解質膜102中をアノード側からカソード側に移動する。このプロトンは前述した反応式（2）に従ってカソード触媒層104上で供給された空気中の酸素ガス成分とカソード触媒層104上の電子と反応して水を生成する。生成した水は、気液分離器52で空気を分離した後、水容器21に回収されてメタノール水溶液の濃度調整用に使

10

20

30

40

50

【0026】

次に、DMFC 100の構成を詳しく説明する。DMFC 100は、固体高分子電解質膜102の両面にアノード触媒層103及びカソード触媒層104が一体化接合したMEAと、このアノード触媒層103及びカソード触媒層104の外側にそれぞれ密着させたアノード拡散層105、カソード拡散層106と、さらにこのアノード拡散層105、カソード拡散層106の外側にそれぞれ密着させた燃料流路板107及び空気流路板111とから構成されている。この燃料流路板107には燃料供給口108と燃料排出口109とを有する燃料流路110が形成されている。空気流路板111には、空気供給口112と空気排出口113とを有する空気流路114が形成されている。本実施の形態に用いられる固体高分子電解質膜102は、プロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜であれば特に制限はない。具体的には、例えば、ナフィオン（登録商標、デュボン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成工業株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）の商品名で知られるポリパーフルオロスルホン酸膜に代表されるフッ素系固体高分子電解質膜、特開平9-102322号公報に開示されているような炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた主鎖とスルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成されるスルホン酸型ポリスチレン-グラフト-エチレンテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）膜、特開平9-102322号公報に開示されているスルホン酸型ポリスチレン-グラフト-ETFE膜、米国特許第4,012,303号及び米国特許第4,605,685号に開示されている炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた膜、
、
-トリフルオロスチレンをグラフト重合させてこれにスルホン酸基を導入して固体高分子電解質膜としたスルホン酸型ポリ（トリフルオロスチレン）-グラフト-ETFE膜等の部分フッ素化固体高分子電解質膜、特開平6-93114号公報に開示されているスルホン化ポリエーテルエーテルケト

30

40

50

ン固体高分子電解質膜、特開平 9 - 2 4 5 8 1 8 号公報および特開平 1 1 - 1 1 6 6 7 9 号公報に開示されているスルホン化ポリエーテルスルホン固体高分子電解質膜、特開平 1 0 - 5 0 3 7 8 8 号公報に開示されているスルホン化アクリロニトリル・ブタジエン・スチレンポリマー固体高分子電解質膜、特開平 1 1 - 5 1 0 1 9 8 号公報に開示されているスルホン化ポリスルフィッド固体高分子電解質膜、スルホン化ポリフェニレン固体高分子電解質膜、および特開 2 0 0 2 - 1 1 0 1 7 4 号公報と、特開 2 0 0 3 - 100317 号公報と、特開 2 0 0 3 - 1 8 7 8 2 6 号公報とに開示されているアルキレンスルホン酸基を導入した芳香族炭化水素系固体高分子電解質膜等の種々の炭化水素系固体高分子電解質膜等がある。このうち、メタノール透過性の観点から芳香族炭化水素系固体高分子電解質膜が好ましい。特に、メタノール透過性、膨潤性及び耐久性の観点からアルキレンスルホン酸基を導入した芳香族炭化水素系固体高分子電解質膜が好ましい。また、タングステン酸化物水和物、ジルコニウム酸化物水和物およびスズ酸化物水和物等、あるいはケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、タングストリン酸、モリブドリン酸などのプロトン導電性無機物を耐熱性樹脂にミクロ分散した複合電解質膜等を用いることによって、より高温域まで運転できる燃料電池とすることもできる。なお、これらプロトン導電性の酸性電解質膜は一般にプロトンに水が水和しているので、この水和している酸性電解質膜は水の膨潤による影響で乾燥時と湿潤時に膜の変形が起きる。また、イオン導電性が十分に高い。

10

【 0 0 2 7 】

膜では機械強度が十分でない場合がある。このような場合の対策としては、機械強度、耐久性、耐熱性に優れた繊維の不織布或いは織布を芯材に用いたり、電解質膜製造時にこれらの繊維をフィラーとして添加、補強することは電解質膜さらには電池性能の信頼性を高める上で有効な方法である。フィルムに穴を開け、その穴に電解質を充填する方法も有効である。また、電解質膜の燃料透過性（クロスオーバー）を低減するためにポリベンズイミダゾール類に硫酸、リン酸、スルホン酸類やフォスホン酸類をドーブした膜を使用することもできる。

20

【 0 0 2 8 】

この固体高分子電解質膜 1 0 2 のスルホン酸当量（乾燥樹脂当たり）としては 0.5 ~ 2.0 ミリ当量 / g、更には 0.7 ~ 1.6 ミリ当量 / g の範囲が好ましい。スルホン酸当量がこの範囲より小さい場合には膜のイオン伝導抵抗が大きくなり（イオン伝導性が低下する）、一方、スルホン酸当量がこの範囲より大きい場合には水に溶解しやすくなり好ましくない。

30

【 0 0 2 9 】

固体高分子電解質膜 1 0 2 の厚みは特に制限はないが 1 0 ~ 2 0 0 μm が好ましい。特に 3 0 ~ 1 0 0 μm が好ましい。実用に耐える強度の膜を得るには 1 0 μm より厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能向上のためには 2 0 0 μm より薄い方が好ましい。この電解質膜の厚みは、溶液キャスト法の場合、電解質溶液濃度あるいは電解質溶液を基板上に塗布する厚みにより制御できる。溶融状態より製膜する場合の電解質膜の厚みは、溶融プレス法あるいは溶融押し出し法等で得た所定厚みのフィルムを所定の倍率に延伸することで膜厚を制御できる。なお、本実施の形態に用いられる固体高分子電解質膜 102 を製造する際に、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等の添加剤は本実施の形態の目的に反しない範囲内で使用できる。

40

【 0 0 3 0 】

燃料用電池として用いる際の M E A に使用される電極の触媒層は、導電材とその導電材に担持された触媒金属の微粒子により構成されるものであり、必要に応じて撥水剤や結着剤が含まれていてもよい。また、触媒を担持していない導電材と必要に応じて含まれる撥水剤や結着剤とからなる層をこの触媒層の外側に設けてもよい。この電極の触媒層に使用される触媒金属としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であればいずれのものでもよく、例えば、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、バナジウム、あ

50

るいはそれらの合金が挙げられる。このような触媒の中で、特にカソード触媒として白金が、アノード触媒として白金 - ルテニウム合金が、多くの場合用いられている。触媒となる金属の粒径は、通常は10～300オングストロームである。これらの触媒はカーボン等の担体に付着させた方が触媒の使用量が少なくコスト的に有利である。電極が成形された状態で、アノード触媒の量は $0.5 \sim 20 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは、 $5 \sim 15 \text{ mg/cm}^2$ であり、カソード触媒の量は、 $0.01 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ が用いられる。アノード触媒量はカソード触媒より量を多く用いる方が好ましい。アノード触媒層103はアノード触媒におけるメタノールと水からプロトンと電子を発生する反応式(1)の反応が遅い為、カソード触媒層104より厚いほうが好ましい。アノード触媒層103の厚みは $20 \sim 300 \mu\text{m}$ 、特に $50 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。カソード触媒層104の厚みは $3 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。アノード触媒層103、アノード拡散層105はメタノール等の燃料水溶液と濡れやすくするため、親水処理をしているほうが好ましい。逆にカソード触媒層104及びカソード拡散層106は発生する水の滞留を防ぐ為、撥水処理をしているほうが好ましい。

【0031】

アノード触媒層103やアノード拡散層105を親水処理する方法は、例えば、まず過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム、塩酸、硝酸、燐酸、硫酸、発煙硫酸、フッ酸、酢酸、オゾン等から選ばれた酸化剤でアノード触媒層103やアノード拡散層105に用いる炭素(カーボン)材料を処理し、次にこの炭素(カーボン)材料に水酸基、スルホン酸基、カルボキシ基、燐酸基、硫酸エステル基、カルボニル基、アミノ基等の親水基を導入する方法がある。なお、この炭素(カーボン)材料に親水基を導入する方法には電解酸化(陽極酸化)、水蒸気酸化による賦活処理、親水性界面活性剤等の添加等の手法を用いることもできる。

【0032】

このメタノール燃料とぬれやすくするためのアノード触媒層103の親水化処理や前記(1)式の反応が律速であるので接触時間を長くし、反応をより多く起こさせるためにカソード触媒層104をより厚くすること、あるいはアノード拡散層105の親水処理化やカソード拡散層106を撥水性化することは、アノードにおける前(1)式の反応によって生成した炭酸ガスとカソードにおいて反応して生成した水をスムーズに電池から外へ排出すること、および電池の出力電圧をより大きくすること等ができるので、積層タイプの希釈循環型液体燃料電池のみならず、燃料や空気をポンプやブローで送らず、自然拡散で供給する、いわゆるパッシブな平面型を含め全ての液体燃料電池に有効である。

【0033】

触媒を担持する導電材は、各種金属や炭素(カーボン)材料などの電子伝導性物質であればその内のいずれのものでよい。このうち、炭素材料としては、例えば、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、アモルファスカーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、活性炭、黒鉛等が挙げられ、これらを単独あるいは混合して使用することができる。炭素(カーボン)粒子の粒径は、例えば、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上 $0.06 \mu\text{m}$ 以下である。撥水処理を行う撥水剤は、例えばフッ素化カーボン、ポリテトラフルオロエチレン等が使用される。バインダーとしては本実施の形態の電極触媒被覆用に用いた5wt%ポリパーフロロカーボンスルホン酸電解質の水/アルコール溶液(溶媒に水、イソプロパノール、ノルマルプロパノールが重量比を20:40:40で混合したものを使用:フルカ ケミカ社製)をそのまま用いることが接着性の観点から好ましいが、他の各種樹脂を用いても差し支えない。その場合は撥水性を有するフッ素樹脂の添加が好ましく、特に耐熱性、耐酸化性の優れたものがより好ましく、例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、およびテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が挙げられる。

【0034】

燃料用電池として用いる際の電解質膜と電極の接合法についても特に制限はなく、特開

10

20

30

40

50

平5-182672号公報や特開2003-187824号公報等に記載されている公知の方法を適用することが可能である。MEAの製作方法として、例えば、カーボンに担持させたPt触媒粉をポリテトラフルオロエチレン懸濁液と混ぜ、カーボンペーパーに塗布し、熱処理して触媒層を形成する。次いで、電解質膜と同一の電解質溶液を触媒層に塗布し、電解質膜とホットプレスで一体化する方法がある。この他、電解質膜と同一の電解質溶液を予めPt触媒粉にコーティングする方法、触媒ペーストを電解質膜の方に塗布する方法、電解質膜に電極を無電解メッキする方法、電解質膜に白金族の金属錯イオンを吸着させた後、還元する方法等がある。固体高分子型燃料電池は、以上のように形成された電解質膜とガス拡散電極との接合体の外側に燃料流路と酸化剤流路を形成する溝付きの集電体としての燃料配流板と酸化剤配流板を配したものを単セルとし、このような単セルを複数個、冷却板等を介して積層することにより構成される。単セルを接続するのに積層する以外に平面で接続する方法がある。単セルを接続する方法はそのどちらでも特に制限はない。燃料電池は、高い温度で作動させる方が、電極の触媒が活性されて電極過電圧が減少するため望ましいが、特に作動温度には制限はない。液体燃料を気化させて高温で作動させることも可能である。

10

【0035】

次に、DMFC100に供給するメタノール水溶液の濃度調整と供給方法について説明する。まず、DMFC100に供給されるメタノール水溶液の濃度について説明する。フッ素系固体高分子電解質膜を用いる場合には、DMFC100に供給されるメタノール水溶液の濃度が3~15wt%、好ましくは5~10wt%になるように濃度を制御する。この場合、メタノール水溶液の濃度が15wt%よりも高くなると、電解質膜を透過するメタノール量が増える傾向にあってメタノールの利用効率が低下するので好ましくない。同様に、メタノール水溶液の濃度が3wt%よりも低くなると、DMFC100の出力電圧が低下するので好ましくない。また、芳香族炭化水素系固体高分子電解質膜を用いる場合、この電解質膜を透過するメタノール量が少ないので、DMFC100内のメタノール水溶液の適正濃度範囲は5~64wt%、好ましくは20~60wt%である。次に、メタノール水溶液の濃度調整方法について説明する。アノード触媒層103でメタノール水溶液中のメタノールは、前記(1)式の反応式に従って消費されるので、メタノール水溶液中のメタノール濃度は次第に薄くなる。そのため、燃料流路板110から排出されたメタノール水溶液を気液分離器25で炭酸ガスを除去したのち直接DMFC100戻すと、電池内部でメタノールの不足を生じて起電力が急激に減少するという問題を生じる。

20

30

【0036】

そこで、DMFC100に設けたメタノール濃度センサ240でメタノール水溶液の濃度を検出し、その情報を制御部30に送る。制御部30は、記憶手段32に予め設定した濃度になるようにメタノール水溶液の濃度を信号処理手段31から信号を出力して制御する。すなわち、制御部30は、送液ポンプ23を用いてメタノール水溶液または水を送液するときに、メタノール水溶液容器22の出口と送液ポンプ23の入口を結ぶ流路と水容器21出口と送液ポンプ23の入口を結ぶ流路を送液ポンプ23の入口側に設けた電磁弁24によって時間分割して切り替えるように信号処理手段31から信号を出力する。そして、送液ポンプ23は、水とメタノール水溶液をこの電磁弁24によって時間分割して供給する。なお、電磁弁24を用いなくて送液ポンプ23のみによってこの水とメタノールの相互の供給を行うこともできる。

40

【0037】

図4と図5は、制御部30によるDMFC100に供給するメタノール水溶液の濃度調整方法を示している。図4は、電磁弁24を用いた場合のメタノール水溶液の濃度調整処理ルーチンIを表すフローチャートである。図5は、電磁弁24を用いなかった場合のメタノール水溶液の濃度調整処理ルーチンIIを表すフローチャートである。図4でこの処理ルーチンIが開始されると、制御部30は、以下の実行ステップを行う。すなわち、DMFC100に設けたメタノール濃度センサ240が検出したメタノール濃度を読み込む(ステップS1)。次にメタノール濃度センサ240からの検出信号に基づいてDMFC100

50

のメタノール水溶液の濃度が適正範囲内になっているか否かを判断する（ステップS2）。ステップS2においてDMFC100のメタノール水溶液の濃度が適正範囲内になっていないと判断された場合には、上記メタノール水溶液の流路と水の流路を電磁弁24の切り替えタイミング（予めメモリに記憶されているタイミング）を変更して（ステップS3）、この処理ルーチンIを終了する。ステップS2においてDMFC100のメタノール水溶液の濃度が適正範囲内になっていると判断された場合には、ステップS1に戻り、メタノール濃度を再び読み込む。

【0038】

図5でこの処理ルーチンIIが開始されると、制御部30は、以下の実行ステップを行う。すなわち、DMFC100に設けたメタノール濃度センサ240が検出したメタノール濃度を読み込む（ステップS11）。

10

【0039】

次にメタノール濃度センサ240からの検出信号に基づいてDMFC100のメタノール水溶液の濃度が適正範囲内になっているか否かを判断する（ステップS12）。ステップS12においてDMFC100のメタノール水溶液の濃度が適正範囲内になっていないと判断された場合には、上記メタノール水溶液と水を供給する送液ポンプ23の時間配分のタイミング（予めメモリに記憶されているタイミング）を変更して（ステップS13）、この処理ルーチンIIを終了する。ステップS12においてDMFC100のメタノール水溶液の濃度が適正範囲内になっていると判断された場合には、ステップS11に戻り、メタノール濃度を再び読み込む。

20

【0040】

このようにして行われる濃度制御は、送液ポンプ23を用いてメタノール水溶液または水を送液するときに、メタノール水溶液容器22の出口と送液ポンプ23の入口を結ぶ流路と水容器21出口と送液ポンプ23の入口を結ぶ流路を送液ポンプ23の入口側に設けた電磁弁24を予めメモリに記憶されているタイミングに基づいて時間分割することによって上記適正濃度範囲になるように行われる。上記電磁弁24によるメタノール水溶液の流路と水の流路を切り替えるタイミングは特に制限はない。しかし、脈動を利用してDMFC100内の燃料流路110から炭酸ガスの排出をスムーズに行うことを目的とする場合には、電磁弁24によるメタノール水溶液の流路と水の流路を切り替えるタイミングは、1秒間に100回から0.001回、好ましくは50回から0.2回の脈動が起き易いタイミングが適当である。メタノール水溶液容器22中のメタノール水溶液の濃度は特に制限はないが、メタノール水溶液の濃度が高いと含まれているメタノールの量は多くなるので、同じ体積ならば連続使用時間が延びてメタノール水溶液の濃度が高い方が好ましい。このメタノール水溶液の濃度は30～100wt%が一般的であるが、特に好ましくは90wt%以上を用いている。なお、送液ポンプ23に時間分割型ポンプを用いた場合は、左右の隔壁の体積で送液する比率が決まるのでメタノール水溶液容器22中のメタノール水溶液の濃度は左右の隔壁の体積比で決まってしまう。

30

【0041】

次に、液体燃料（メタノール水溶液）または水を一つの送液ポンプ23で時間分割してそれぞれ送液する方法について説明する。この方法は、メタノール水溶液または水を一つの送液ポンプ23で時間分割してそれぞれ送液する方法であれば特に制限はない。その具体的方法としては、次のような方法がある。

40

（1）送液ポンプ23を用いてメタノール水溶液または水を送液するときに、メタノール水溶液容器22の出口と送液ポンプ23の入口を結ぶ流路と水容器21出口と送液ポンプ23の入口を結ぶ流路を送液ポンプ23の入口側に設けた電磁弁24の切り替えタイミングによってメタノール水溶液または水を時間分割して送液する方法。

（2）ポンプの入口に二つ以上の容積を有する圧電ポンプやプランジャポンプ等を用いて、この二つ以上の容積を有するポンプの入口に供給されるメタノール水溶液と水を別々のタイミングで時間分割して送液する方法。

方法（1）に使われる送液ポンプは、液体燃料を送液できるポンプであれば特に制限な

50

しに用いることができる。そのようなポンプとして、(A)ターボ型ポンプ：(A-1)渦巻ポンプ、ディフューザーポンプ等の遠心ポンプ、(A-2)渦巻斜流ポンプ、斜流ポンプ等の斜流ポンプ、(A-3)軸流ポンプ、(B)容積型ポンプ：(B-1)ピストンポンプ、圧電ポンプ、プランジャポンプ、ダイヤフラムポンプ等の往復ポンプ、(B-2)歯車ポンプ、スクリーポンプ、ベーンポンプ等の回転ポンプ、(C)特殊ポンプ：渦流ポンプ(カスケードポンプ)、気泡ポンプ(エアリフトポンプ)、ジェットポンプ等がある。

【0042】

また、方法(2)は、圧電ポンプやプランジャポンプを利用する方法である。圧電ポンプやプランジャポンプは、通常一方のブロックで液体を吸入している間、もう一方のブロックで同じ液体の排出を行い、常に同一量の液体の輸送が均一にできるように工夫している。この方法(2)は、例えば、圧電ポンプやプランジャポンプの一方のブロック入口にメタノール水溶液等の液体燃料が供給される流路を、他方のブロック入口に水が供給される流路を接続して、メタノール水溶液を吸入している間は水を排出し、逆に、水を吸入している間はメタノール水溶液を排出するといった方法を利用するものである。すなわち、メタノール水溶液と水をDMFC100に送液する際のタイミングをそれぞれ時間分割して送液する方法である。

【0043】

図6と図7とは圧電送液ポンプの概略構造を示している。図6は方法(1)に使う圧電送液ポンプであり、図7は方法(2)に使う圧電送液ポンプである。このような圧電送液ポンプを用いたのは、低消費電力で少量の液体を高ヘッド力で送り込む必要があるDMFCにとっては最適だからである。まず、図6に示す従来の圧電送液ポンプの動作原理を説明する。逆流防止弁304は一方向にしか開かない弁である。図6において、ポリフッ化ビニリデンからなるバイモルフ振動子301が図6に向かって右の位置へ変化したとすると、左側の流体の入口側の逆流防止弁304Aが開き、左側の流体の出口側の逆流防止弁304Cが閉まる。このとき、流体が流体の入口303から左側の隔壁室内に吸い込まれる。またこのとき、右側の流体の入口側の逆流防止弁304Bが閉まり、流体の出口側にある逆流防止弁304Dが開き、右側の隔壁室内に存在していた流体が外に送り出される。逆にバイモルフ振動子301が左側に移動すると、右側の隔壁室内に存在していた流体が隔壁室内から送り出され、その反対に左側の隔壁室内に流体が入り込む。バイモルフ振動子301は振幅306で周波数に応じて左右へ運動するので、この繰り返しによって、一方向へ送液される送液量は周波数に応じて変動し、高い周波数のときは送液量が多くなる。

【0044】

次に、図7に示す本実施の形態の圧電送液ポンプの動作原理を説明する。図7において、ポリフッ化ビニリデンからなるバイモルフ振動子401が図7に向かって右の位置へ変化したとすると左側の流体Bの入口407の逆流防止弁402-B1が開き、左側の流体Bの出口408の逆流防止弁402-B2は閉まり、流体Bは左側の隔壁室内に送り込まれる。一方、右側の流体Aの入口405の逆流防止弁402-A1が閉まり、流体Aの出口406にある逆流防止弁402-A2が開き、右側の隔壁室内に存在していた流体Aが送り出される。逆にバイモルフ振動子401が左側に移動すると、左側に存在していた流体Bが隔壁室内から送り出され、右側の隔壁室内に流体Aが入り込む。バイモルフ振動子401は振幅403で周波数に応じて左～右へ運動するので、この繰り返しによって、流体Aと流体Bとは交互に送液される。送液量は周波数に応じて変動し、高い周波数のときは送液量が多くなる。時間分割型圧電送液ポンプで送液された送液量と濃度の経時変化を図8に示す。図中のaはメタノール水溶液の供給を示し、図中のbは水の供給を示している。この図8は、時間分割型圧電送液ポンプでDMFC100に送れた液には脈動及び濃度勾配があることを示している。また、圧電送液ポンプの隔壁室の左右の体積を変えることにより送液する液体の量の比を変えることができる。具体的として、図9に水の流れる隔壁室の体積をメタノール溶液の流れる隔壁室の体積の2倍に設定したときの送液量と濃

度の経時変化を示した。この図 9 を図 8 と比較すると、水の送液量（図中の b）は図 8 の場合よりも 2 倍ほど図 9 が多く送液されていた。したがって、時間分割型圧電送液ポンプにおいては、隔壁室の体積比を変えることも有効である。

【0045】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明の特徴について例証するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

（１）構成

【実施例１】

【0046】

実施例 1 に用いた本実施の形態に係る燃料電池電源の構成は、図 2 に示した燃料電池電源 1 の構成と同じものを用いた。ここでは、特に実施例 1 に使用する。

【0047】

D M F C 1 0 0 を構成している固体高分子電解質膜 1 0 2 , アノード触媒層 1 0 3 , カソード触媒層 1 0 4 , アノード拡散層 1 0 5 , カソード拡散層 1 0 6 , 燃料流路板 1 0 7 及び空気流路板 1 1 1 について順を追って詳しく説明する。固体高分子電解質膜 1 0 2 としてポリパーフロロカーボンスルホン酸膜（商品名：ナフィオン 1 1 7 , デュポン社製）を用いた。アノード触媒層 1 0 3 は炭素担体上に白金とルテニウムの原子比が 1 / 1 になるよう調整した白金 / ルテニウム合金微粒子を 5 0 w t % 分散担持した触媒粉末とバインダーとして 5 w t % の濃度になるようにポリパーフロロカーボンスルホン酸電解質を溶解した水 / アルコール混合溶液（溶媒に水 , イソプロパノール , ノルマルプロパノールが重量比を 2 0 : 4 0 : 4 0 で混合したものを使用：フルカ ケミカ社製）のスラリーをスクリーン印刷法でポリテトラフルオロエチレンフィルム上に幅 1 0 mm × 2 0 mm、厚み約 8 0 μ m の多孔質触媒層を形成し、乾燥することによって得た。このとき、触媒の付着量は 6 mg / cm² であった。カソード触媒層 1 0 4 は炭素担体上に 3 0 w t % の白金微粒子を担持した触媒粉末とバインダーとして 5 w t % 濃度のナフィオン 1 1 7 の水 / アルコール混合溶液（水 , イソプロパノール , ノルマルプロパノールを重量比 2 0 : 4 0 : 4 0 で混合した溶媒：フルカ ケミカ社製）のスラリーをスクリーン印刷法でポリテトラフルオロエチレンフィルム上に幅 1 0 mm × 2 0 mm、厚み約 5 0 μ m の多孔質触媒層に形成し、乾燥することによって得た。このとき、触媒の付着量は 3 mg / cm² であった。

【0048】

次に、M E A 電極の作製方法を説明する。M E A 電極は、（１）固体高分子電解質膜 1 0 2 の片側の面へのアノード触媒層 1 0 3 の接合、（２）固体高分子電解質膜 1 0 2 のアノード触媒層 1 0 3 の接合していない面へのカソード触媒層 1 0 4 の接合、によって作製される。アノード触媒層 1 0 3 の固体高分子電解質膜 1 0 2 への接合は、アノード触媒層 1 0 3 表面に 5 w t % のナフィオン 1 1 7 の水 / アルコール混合溶液（溶媒に水 , イソプロパノール , ノルマルプロパノールが重量比を 2 0 : 4 0 : 4 0 で混合したものを使用：フルカ ケミカ社製）を約 0 . 5 m l 浸透させた後固体高分子電解質膜 1 0 2 の発電（電極）部分に重ね、約 1 kg の荷重をかけて 8 0 °C で 3 時間加熱することにより達成される。カソード触媒層 1 0 4 の固体高分子電解質膜 1 0 2 への接合は、カソード触媒層 1 0 4 の表面に 5 w t % のナフィオン 1 1 7 の水 / アルコール混合溶液（溶媒に水 , イソプロパノール , ノルマルプロパノールを重量比 2 0 : 4 0 : 4 0 で混合したものを使用：フルカ ケミカ社製）を約 0 . 5 m l 浸透させた後このカソード触媒層 1 0 4 を上記固体高分子電解質膜 1 0 2 のアノード触媒層 1 0 3 が接合している面と反対側の面の発電（電極）部分に重ね、約 1 kg の荷重をかけて 8 0 °C で 3 時間乾燥することにより達成される。

【0049】

次に、アノード拡散層 1 0 5 とカソード拡散層 1 0 6 の作製方法を説明する。炭素粉末に焼成後の重量で 4 0 w t % となるように撥水剤ポリテトラフルオロエチレン微粒子の水性分散液（フッ素樹脂デイスパーション D - 1 : ダイキン工業製）を添加して混練してペースト状になったものを厚み約 3 5 0 μ m , 空隙率 8 7 % のカーボクロス担体の片面上に厚み約 2 0 μ m となるように塗布し、室温で乾燥した後 2 7 0 °C で 3 時間焼成して炭素シ

ートを作製した。作製したこのシートを上記したMEAのアノード電極のサイズと同じ形状に切り出してアノード拡散層105とした。炭素粉末に焼成後の重量で40wt%となるように撥水剤ポリテトラフルオロエチレン微粒子の水性分散液(フッ素樹脂デイスパージョンD-1:ダイキン工業製)を添加して混練してペースト状になったものを厚み約350 μm 、空隙率87%のポリテトラフルオロエチレン微粒子で撥水处理したカーボクロスの片面上に厚み約20 μm となるように塗布し、室温で乾燥した後270で3時間焼成して炭素シートを形成した。得られたシートを上記MEAのカソード電極のサイズと同じ形状に切り出してカソード拡散層106とした。

【0050】

固体高分子電解質膜102の片面にアノード触媒層103を、その反対側の面にカソード触媒層104を一体化接合したMEAのアノード触媒層103の上にアノード拡散層105、カソード触媒層104の上にカソード拡散層106が密着されている。空気流路板111はカソード拡散層106の外側に配置され、空気供給口112と空気排出口113とを有する空気流路114が設けられている。空気は酸化剤ガス供給手段50の空気プロア51によって供給される。一方、燃料流路板107はアノード拡散層105の外側に配置され、燃料供給口108と燃料排出口109とを有する燃料流路110が設けられている。この燃料流路板107に供給されるメタノール水溶液は、制御部30によって適正濃度範囲になるように制御されている。この制御は、メタノール水溶液容器22の出口と送液ポンプ23(図6に示すポンプ)の入口を結ぶ流路と水容器21出口と送液ポンプ23の入口を結ぶ流路を送液ポンプ23の入口側に設けた電磁弁24が時間分割するタイミングを制御することによって行うものである。なお、(1)式の反応によりアノードで発生した炭酸ガスをこの電池からスムーズに排出するために、脈動が起き易いタイミングとして電磁弁24の切り替えを1秒間に50回から0.2回のタイミングで行った。

【0051】

なお、以下の[実施例2]から[実施例14]および[比較例1]で用いた燃料電池電源の説明は、この実施例1で用いた燃料電池電源と相違する特徴部分について説明し、共通する部分は、その説明を省略する。

【実施例2】

【0052】

実施例1で用いた炭素粉末20gを200mlの発煙硫酸(濃度60%)と300mlのフラスコの中で混合し、窒素気流下2日間60の温度に保持して反応させた。反応した液は黒色から茶色に変化した。次いで、このフラスコの温度が室温になるまで冷却し、さらに氷で冷やしながら600mlの蒸留水が入っているフラスコにこの反応液を攪拌しながら徐々に加え、この反応液を全て加え終わった後にろ過した。そして、ろ過した沈殿物を蒸留水でよく洗浄し、この洗浄液が中性になるまで沈殿物を蒸留水でよく洗浄した。その後メタノール、ジエチルエーテルの順でさらにこの沈殿物を洗浄した後、40で真空乾燥して炭素粉末の誘導体を得た。この炭素粉末を赤外線分光吸収スペクトルで測定した結果、1225 cm^{-1} 及び1413 cm^{-1} に $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基に基づく吸収が認められた。また、1049 cm^{-1} に $-\text{OH}$ 基に基づく吸収も認められた。このことは、この発煙硫酸で処理した炭素粉末の表面に $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基や $-\text{OH}$ 基が導入されたことを示している。この発煙硫酸で処理した炭素粉末のメタノール水溶液との接触角は、発煙硫酸で処理していない炭素粉末のメタノール水溶液との接触角と比較してより小さく、親水性であった。また、この発煙硫酸で処理した炭素粉末は、発煙硫酸で処理していない炭素粉末と比較して導電性にも優れていた。この発煙硫酸で処理した炭素粉末を5wt%のナフィオン117の水/アルコール混合溶液(水、イソプロパノール、ノルマルプロパノールを重量比で20:40:40で混合した溶媒:フルカケミカ社製)に添加してペースト状になったものを厚み約350 μm 、空隙率87%のアノード拡散層105の担体に用いるカーボクロスの片面上に厚み約20 μm となるように塗布し、100で乾燥して炭素シートを作製した。得られた炭素シートを上記MEAの電極サイズと同じ形状に切り出してアノード拡散層105とした以外実施例1と全く同じ構成の燃料電池電源を用いて実験を行った。

【実施例 3】

【0053】

実施例 1 に用いた約 350 μm 、空隙率 87% のカーボクロスを発煙硫酸（濃度 60%）の入ったフラスコの中に浸たして実施例 2 の発煙硫酸で処理した炭素粉末と同様の処理を行った。その結果、この発煙硫酸で処理したカーボクロスは、カーボクロスの表面に $-\text{OSO}_3$ 基や $-\text{OH}$ 基が導入されて親水性および導電性に優れたものであった。この発煙硫酸で処理したカーボクロスのアノード拡散層 105 の担体に用いた以外全く実施例 2 と同じ構成の燃料電池電源を用いて実験を行った。

【実施例 4】

【0054】

実施例 1 の固体高分子電解質膜 102 のポリパーフロロカーボンスルホン酸膜に変えてスルホメチル化ポリエーテルスルホン炭化水素系電解質膜を用いた、また、アノード触媒層 103 のバインダに 30 wt% スルホメチル化ポリエーテルスルホン炭化水素系電解質を用いた以外実施例 2 と全く同じ構成の燃料電池電源を用いて実験を行った。この場合、アノード触媒層 103 は、以下のように作製した。まず、アノード触媒層 103 の担体に用いる炭素粉末の上に白金とルテニウムの原子比が 1/1 の白金/ルテニウム合金微粒子の触媒を 50 wt% 分散担持した触媒粉末を調整した。次に、この触媒粉末と 30 wt% スルホメチル化ポリエーテルスルホン炭化水素系電解質の水/アルコール混合溶液（水、イソプロパノール、ノルマルプロパノールを重量比で 20:40:40 で混合した溶媒）と分散剤および撥水剤とからなるスラリーを調整してスクリーン印刷法でポリテトラフルオロエチレンフィルム上に厚み約 80 μm の多孔質触媒層を作製し、この多孔質触媒層をアノード触媒層 103 として用いた。

【実施例 5】

【0055】

実施例 4 で用いた DMFC 100 に供給するメタノール水溶液の濃度調整を、電磁弁 24 を用いないで図 7 に示す時間分割型圧電送液ポンプのみを用いて行う以外実施例 4 と全く同じ構成の燃料電池電源を用いて実験を行った。

【実施例 6】

【0056】

実施例 5 で用いた時間分割型圧電送液ポンプの隔壁室の左右の体積を変えて、水の流れる隔壁室の体積をメタノール溶液の流れる隔壁室の体積の 2 倍とした時間分割型圧電送液ポンプを用いた以外実施例 5 と全く同じ構成の燃料電池電源を用いて実験を行った。

【実施例 7】

【0057】

アノード触媒層 103 の厚みを 80 μm から 150 μm に、カソード触媒層 104 の厚みを 50 μm から 25 μm に減らした以外実施例 5 と全く同じ構成の液体燃料電池電源を用いて実験を行った。

【実施例 8】

【0058】

実施例 1 で用いた炭素粉末を実施例 2 と同じ発煙硫酸で処理し、得られた親水化炭素粉末をアノード拡散層 105 に用いた以外実施例 7 と全く同じ構成の燃料電池電源を用いて実験を行った。

【実施例 9】

【0059】

実施例 3 で用いたカーボクロスを実施例 3 と同じ発煙硫酸で処理し、得られた親水化カーボクロスを実例 3 と同じ構成の燃料電池電源を用いて実験を行った。

【実施例 10】

【0060】

アノード拡散層 105 の担体に用いたカーボクロスの代わりにカーボンペーパーを用

10

20

30

40

50

いた以外実施例 8 と全く同じ構成の燃料電池電源を用いて実験を行った。

【実施例 1 1】

【0 0 6 1】

実施例 7 に用いたカソード触媒層 1 0 4 は以下のように作製した。まず、カソード触媒層 1 0 4 の担体に用いる炭素粉末の上に白金とルテニウムの原子比が 1 / 1 の白金 / ルテニウム合金微粒子の触媒を 5 0 w t % 分散担持した触媒粉末を調整した。次に、この触媒粉末と 3 0 w t % スルホメチル化ポリエーテルスルホン炭化水素系電解質の水 / アルコール混合溶液（水、イソプロパノール、ノルマルプロパノールを重量比で 2 0 : 4 0 : 4 0 で混合した溶媒）と分散剤および撥水剤とからなるスラリーを調整してスクリーン印刷法でポリテトラフルオロエチレンフィルム上に厚み約 2 5 μ m の多孔質触媒層を形成した。この多孔質触媒層をカソード触媒層 1 0 4 に用いた。又、カソード拡散層 1 0 6 にカーボン担持カーボンペーパーを用いた。このカソード触媒層 1 0 4 , カソード拡散層 1 0 6 を変えた以外実施例 1 0 と全く同じ構成の燃料電池電源を用いて実験を行った。

10

【実施例 1 2】

【0 0 6 2】

アノード触媒層 1 0 3 の厚みを 1 5 0 μ m から 2 0 0 μ m に変えて、カソード触媒層 1 0 4 の厚みを 2 5 μ m から 1 5 μ m に変えた以外実施例 1 1 と全く同じ構成の燃料電池電源を用いて実験を行った。

【実施例 1 3】

【0 0 6 3】

アノード触媒層 1 0 3 の厚みを 2 0 0 μ m から 1 0 0 μ m に変えて、カソード触媒層 1 0 4 の厚みを 1 5 μ m から 1 0 μ m に変えて、実施例 1 で用いた炭素粉末を実施例 2 と同じ発煙硫酸で処理して得られた親水化炭素粉末をアノード触媒層 1 0 3 の担体に用いた以外実施例 1 2 と全く同じ構成の燃料電池電源を用いて実験を行った。

20

【実施例 1 4】

【0 0 6 4】

アノード触媒層 1 0 3 の厚みを 1 0 0 μ m から 5 0 μ m に変えて、カソード触媒層 1 0 4 の厚みを 1 0 μ m から 5 μ m に変えた以外実施例 1 3 と全く同じ構成の燃料電池電源を用いて実験を行った。

【比較例 1】

【0 0 6 5】

比較例 1 に用いた燃料電池電源の構成を図 1 7 に示した。この比較例 1 に用いた燃料電池電源の構成と実施例 1 の燃料電池電源の構成とは液体燃料供給部 2 0 の構成が異なる点以外は全く同じ構成の燃料電池電源を用いた。すなわち、液体燃料供給部 2 0 の構成において、比較例 1 に用いた燃料電池電源は、実施例 1 と比較して、水供給ポンプ 2 1 0 , 高濃度メタノール水溶液供給ポンプ 2 2 0 , メタノール水溶液濃度調整容器 2 3 0 , メタノール濃度センサ 2 4 0 , D M F C 供給用ポンプ 2 5 0 をさらに用いている点異なる。この比較例 1 の用いたポンプは、図 6 に示した圧電式ポンプを用いた。D M F C 1 0 0 の燃料流路板 1 0 7 に供給されるメタノール水溶液の濃度の調整方法は、メタノール濃度センサ 2 4 0 の検出した濃度に基づいて、水容器 2 1 とメタノール水溶液容器 2 2 にそれぞれ直結した水供給ポンプ 2 1 0 , 高濃度メタノール水溶液供給ポンプ 2 2 0 を用いてメタノール水溶液濃度調整容器 2 3 0 への供給量を制御して行う方法である。

30

40

【0 0 6 6】

(2) 実験方法

[実施例 1 5] から [実施例 2 8] および [比較例 2] で用いた燃料電池電源は、以下の条件で実験と、その評価を行った。まず、アノードに供給するメタノール水溶液は、2 M の濃度になるように維持して 0 . 2 m l / min の流量で供給した。カソードに供給する空気は、5 0 0 m l / min の流量で供給した。次に、上記燃料電池電源の評価は、(i)

50

電圧 - 電流特性 (DMFC の設定温度を 70 とした。) (ii) 連続出力特性 (DMFC の設定温度を 70 とし、設定電流密度を 100 mA/cm² とした。) に基づいて行った。

【0067】

(3) 結果

上記 (i) と (ii) の特性を評価した結果を [実施例 1] から [実施例 14] および [比較例 1] の順で以下に示す。

(実施例 1)

【0068】

図 10 に DMFC の電圧 - 電流特性結果を示す。図 10 に示すように、100 mA/cm² の電流密度における DMFC の出力電圧は 450 mV であった。図 11 に 100 mA/cm² の電流密度で連続発電した際の出力電圧の経時変化を示す。図 11 によれば、この DMFC の出力電圧は 5 時間連続運転しても、出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

10

【0069】

なお、以下 [実施例 2] から [実施例 14] においては、DMFC の電圧 - 電流特性結果と 100 mA/cm² の電流密度で連続発電した際の出力電圧の経時変化の挙動は、[実施例 1] の図 10 と図 11 に示した挙動とほぼ同じなので、[実施例 2] から [実施例 14] におけるこれらの図は省略し、100 mA/cm² の電流密度における DMFC の出力電圧と 100 mA/cm² の電流密度で連続発電できた時間をそれぞれ示した。

20

(実施例 2)

【0070】

DMFC の電圧 - 電流特性結果から 100 mA/cm² の電流密度における DMFC の出力電圧は 470 mV であった。100 mA/cm² の電流密度で連続発電できた時間は 8 時間で、その間出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

(実施例 3)

【0071】

DMFC の電圧 - 電流特性結果から 100 mA/cm² の電流密度における DMFC の出力電圧は 480 mV であった。100 mA/cm² の電流密度で連続発電できた時間は 8 時間で、その間出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

30

(実施例 4)

【0072】

DMFC の電圧 - 電流特性結果から 100 mA/cm² の電流密度における DMFC の出力電圧は 480 mV であった。100 mA/cm² の電流密度で連続発電できた時間は 16 時間で、その間出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

(実施例 5)

【0073】

DMFC の電圧 - 電流特性結果から 100 mA/cm² の電流密度における DMFC の出力電圧は 480 mV であった。100 mA/cm² の電流密度で連続発電できた時間は 16 時間で、その間出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

40

(実施例 6)

【0074】

DMFC の電圧 - 電流特性結果から 100 mA/cm² の電流密度における DMFC の出力電圧は 480 mV であった。100 mA/cm² の電流密度で連続発電できた時間は 16 時間で、その間出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

(実施例 7)

【0075】

DMFC の電圧 - 電流特性結果から 100 mA/cm² の電流密度における DMFC の出力電圧は 530 mV であった。100 mA/cm² の電流密度で連続発電できた時間は 14.4 時間で、その間出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

50

(実施例 8)

【0076】

DMFC の電圧 - 電流特性結果から $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度における DMFC の出力電圧は 550 mV であった。 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で連続発電できた時間は 14.4 時間で、その間出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

(実施例 9)

【0077】

DMFC の電圧 - 電流特性結果から $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度における DMFC の出力電圧は 570 mV であった。 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で連続発電できた時間は 14.4 時間で、その間出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

10

(実施例 10)

【0078】

DMFC の電圧 - 電流特性結果から $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度における DMFC の出力電圧は 570 mV であった。 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で連続発電できた時間は 14.4 時間で、その間出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

(実施例 11)

【0079】

DMFC の電圧 - 電流特性結果から $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度における DMFC の出力電圧は 580 mV であった。 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で連続発電できた時間は 14.4 時間で、その間出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

20

(実施例 12)

【0080】

DMFC の電圧 - 電流特性結果から $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度における DMFC の出力電圧は 620 mV であった。 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で連続発電できた時間は 14.4 時間で、その間出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

(実施例 13)

【0081】

DMFC の電圧 - 電流特性結果から $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度における DMFC の出力電圧は 640 mV であった。 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で連続発電できた時間は 14.4 時間で、その間出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

30

(実施例 14)

【0082】

DMFC の電圧 - 電流特性結果から $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度における DMFC の出力電圧は 650 mV であった。 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で連続発電できた時間は 14.4 時間で、その間出力電圧は一定で出力電圧の低下は一度も生じなかった。

(比較例 1)

【0083】

図 12 に DMFC の電圧 - 電流特性結果を示す。図に示すように、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度における DMFC の出力電圧は 450 mV であった。図 13 に $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で 5 時間連続発電した際の出力電圧の経時変化を示す。図 13 によれば、この DMFC の出力電圧は、この電源の運転をスタートして 36 分後や 63 分後に発生した炭酸ガスによって燃料のメタノール水溶液のアノードへの供給が不安定となり、出力電圧が一時低下するという問題が生じた。又、300 分後には大きな炭酸ガスの気泡が発生してメタノール燃料の供給を妨げ、出力電圧が大幅に低下した。ここで、上記実施例 1 から実施例 14 及び比較例 1 から得られた結果について、(i) $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度における DMFC の出力電圧と、(ii) $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で連続発電できた時間をまとめて表 1 に示した。

40

【0084】

【表 1】

表 1

	出力電圧 (mV)	連続5時間の 運転可能？	連続運転 時間(hr)
実施例 1 5	4 5 0	Y E S	5
実施例 1 6	4 7 0	Y E S	8
実施例 1 7	4 8 0	Y E S	↑
実施例 1 8	4 8 0	Y E S	1 6
実施例 1 9	4 8 0	Y E S	↑
実施例 2 0	4 8 0	Y E S	↑
実施例 2 1	5 3 0	Y E S	1 4 . 4
実施例 2 2	5 5 0	Y E S	↑
実施例 2 3	5 7 0	Y E S	↑
実施例 2 4	5 7 0	Y E S	↑
実施例 2 5	5 8 0	Y E S	↑
実施例 2 6	6 2 0	Y E S	↑
実施例 2 7	6 4 0	Y E S	↑
実施例 2 8	6 5 0	Y E S	↑
比較例 2	4 5 0	N O	5 以下

註：出力電圧は電流密度 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ における値である。

この表 1 と図 1 0 から図 1 3 の結果によって、上記実施例 1 から実施例 1 4 は以下に示す効果がそれぞれ得られた。

【 0 0 8 5 】

実施例 1 では、図 1 0 に示す実施例 1 の D M F C の電圧 - 電流特性の結果と図 1 2 に示す比較例 1 の D M F C の電圧 - 電流特性の結果を比較すると、両者の電圧 - 電流特性はほぼ同じであり、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度における出力電圧はともに 450 mV であった。

【 0 0 8 6 】

次に、図 1 1 に示す実施例 1 の D M F C を連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、図 1 3 に示す比較例 1 の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例 1 は 5 時間連続発電中、出力電圧は安定しており、出力電圧の低下は一度も起きなかった。一方、比較例 1 は、5 時間連続発電中、出力電圧は不安定で出力電圧の低下が起きた。この理由は、実施例 1 はメタノール水溶液を D M F C に供給するときに脈

動を与えているので、アノードで発生した炭酸ガスをDMFCからスムーズに除去できるのに対し、比較例1はメタノール水溶液をDMFCに供給するときに脈動を与えていないので、アノードで発生した炭酸ガスをDMFCからスムーズに除去できないためである。上記のように、実施例1と比較例1とを比較した結果、実施例1の燃料電池電源は、電磁弁を用いてメタノール水溶液と水を時間分割して送液することによって、比較例1で利用した三つの送液ポンプを、一つに減らすことができたので、省スペース化と軽量化ができた。さらに、実施例1の燃料電池電源は、メタノール水溶液をDMFCに供給するときに脈動を与えてアノードで発生した炭酸ガスをDMFCからスムーズに除去できるので、安定した出力電圧(450mV)で連続発電することができた。

【0087】

実施例2のDMFCの電圧-電流特性の結果と実施例1のDMFCの電圧-電流特性の結果を比較すると、実施例2の100mA/cm²の電流密度におけるDMFCの出力電圧は470mVであり、この出力電圧は実施例1の出力電圧より20mV程大きかった。次に、実施例2のDMFCを連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例1の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例2の燃料電池電源が安定した出力電圧(470mV)で連続発電することができた時間は8時間であり、この時間は実施例1の連続発電の5時間よりも3時間ほど長かった。上記のように、実施例2と実施例1とを比較した結果、実施例2は、実施例1が比較例1に対して得た効果に加えて、100mA/cm²の電流密度におけるDMFCの出力電圧が実施例1よりも20mV程大きく、かつ安定した出力電圧で連続発電できる時間が実施例1よりも3時間ほど長いという効果を得た。この効果はアノード拡散層のカーボン粉末を親水化処理したことによるものである。すなわち、この親水化処理によってアノード拡散層がメタノール水溶液に濡れ易くなって、より多量のメタノール水溶液がアノード触媒層103にスムーズに浸透できたので、反応がより進んで出力電圧がより大きくなったのである。またこの親水化処理によって、アノードで生成した炭酸ガスの気泡はアノード拡散層105内で大きな気泡に成長しないで微小な状態のままアノード拡散層105から離れることができたので、アノードへのメタノール水溶液の供給をスムーズにできるようになり、安定した出力電圧でより長く連続発電することができた。

【0088】

実施例3のDMFCの電圧-電流特性の結果と実施例2のDMFCの電圧-電流特性の結果を比較すると、実施例3の100mA/cm²の電流密度におけるDMFCの出力電圧は480mVであり、この出力電圧は実施例2の出力電圧より10mV程大きかった。次に、実施例3のDMFCを連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例2の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を同じであった。上記のように、実施例3と実施例2とを比較した結果、実施例3は、実施例2が実施例1に対して得た効果に加えて、100mA/cm²の電流密度におけるDMFCの出力電圧が実施例2よりも10mV程大きかった。これは、実施例3は実施例2で用いたアノード拡散層のカーボンクロス担体をさらに親水化処理した効果によるものである。すなわち、この親水化処理によってアノード拡散層がメタノール水溶液に濡れ易くなって、より多量のメタノール水溶液がアノード触媒層103にスムーズに浸透できたので、反応がより進んで出力電圧がより大きくなったのである。またこの親水化処理によって、アノードで生成した炭酸ガスの気泡はアノード拡散層105内で大きな気泡に成長しないで微小な状態のままアノード拡散層105から離れることができたので、アノードへのメタノール水溶液の供給をスムーズにできるようになり、安定した出力電圧でより長く連続発電することができた。

【0089】

実施例4のDMFCの電圧-電流特性の結果と実施例1のDMFCの電圧-電流特性の結果を比較すると、実施例4の100mA/cm²の電流密度におけるDMFCの出力電圧は480mVであり、この出力電圧は実施例1の出力電圧より30mV程大きかった。実施例4と実施例1の違いは、実施例4が電解質膜及びバインダとして炭化水素系電解質を使用しているのに対して実施例1は電解質膜及びバインダとしてフッ素系電解質膜を使用

10

20

30

40

50

していることである。実施例 4 に用いた炭化水素系電解質のイオン伝導度が実施例 3 で用いたふっ素系電解質より大きい、即ち、DMFC の内部抵抗が小さいことによる。実施例 4 の DMFC を連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例 1 の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例 4 の燃料電池電源が安定した出力電圧で連続発電することができた時間は 16 時間であり、実施例 1 の連続発電時間 5 時間の 2 倍以上長かった。

【0090】

次に、実施例 4 の DMFC を連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例 1 の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例 4 の燃料電池電源が連続発電することができた時間は 16 時間であり、この時間は実施例 1 の連続発電の 2 倍以上時間が長かった。上記のように、実施例 4 と実施例 1 とを比較した結果、実施例 4 は、安定した出力電圧で連続発電できる時間が実施例 1 よりも 2 倍以上長いという効果を得た。この効果は、固体高分子電解質膜とアノードのバイндаを炭化水素系電解質膜に変更したことによるものであり、この炭化水素系電解質膜が、実施例 1 に用いたフッ素系電解質膜と比べてクロスオーバーするメタノールが少ないことによるものである。固体高分子電解質膜の、クロスオーバーするメタノールが少ないことはメタノール水溶液中のメタノールの濃度変化が小さくなるため、燃料電池電源の安定性を増すことと、燃料の利用効率を向上することに寄与することができる。

【0091】

実施例 5 の DMFC の電圧 - 電流特性の結果と実施例 4 の DMFC の電圧 - 電流特性の結果を比較すると、実施例 5 の 100 mA/cm^2 の電流密度における DMFC の出力電圧は 480 mV であり、この出力電圧は実施例 4 の出力電圧と同じであった。次に、実施例 5 の DMFC を連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例 4 の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例 5 の燃料電池電源が連続発電することができた時間は実施例 4 と同じであった。上記のように、実施例 5 と実施例 4 とを比較した結果、実施例 5 は、DMFC に供給するメタノール水溶液の濃度調整に電磁弁を用いないで時間分割型圧電送液ポンプのみを用いて実施例 4 と同様の効果を得ることができた。

【0092】

実施例 6 の DMFC の電圧 - 電流特性の結果と実施例 5 の DMFC の電圧 - 電流特性の結果を比較すると、実施例 6 の 100 mA/cm^2 の電流密度における DMFC の出力電圧は 480 mV であり、この出力電圧は実施例 5 の出力電圧と同じであった。

【0093】

次に、実施例 6 の DMFC を連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例 5 の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例 6 の燃料電池電源が連続発電することができた時間は実施例 5 と同じであった。上記のように、実施例 6 と実施例 5 とを比較した結果、実施例 6 は、DMFC に供給するメタノール水溶液の濃度調整に電磁弁を用いないで時間分割型圧電送液ポンプの隔壁室の左右の体積を変えて送液しても実施例 5 と同様の効果を得ることができた。

【0094】

実施例 7 の DMFC の電圧 - 電流特性の結果と実施例 5 の DMFC の電圧 - 電流特性の結果を比較すると、実施例 7 の 100 mA/cm^2 の電流密度における DMFC の出力電圧は 530 mV であり、この出力電圧は実施例 5 の出力電圧より 50 mV 程大きかった。

【0095】

次に、実施例 7 の DMFC を連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例 5 の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例 7 の燃料電池電源が安定した出力電圧で連続発電することができた時間は 14.4 時間であり、この時間は実施例 5 の連続発電できる時間よりも若干短かった。上記のように、実施例 7 と実施例 5 との違いを比較した結果、実施例 7 は、実施例 5 が実施例 1 ないし 4 に対して得た効果に加えて、 100 mA/cm^2 の電流密度における DMFC の出力電圧が実施例 5 より

10

20

30

40

50

も 50 mV 程大きく、かつ安定した出力電圧で連続発電できる時間が実施例 5 よりも若干短い、ほぼ同程度の効果を得ることができた。この効果は、アノード触媒層 103 の厚みを 80 μm から 150 μm に増やし、カソード触媒層 104 の厚みを 50 μm から 25 μm に減らしたことによる。アノード触媒層 103 の厚みを増やすことによりメタノール水溶液とアノード触媒の接触する面積が増えてアノード触媒層 103 でのメタノールと水の反応がより進むことができたので出力電圧が大きくなったものである。また、このメタノール水溶液とアノード触媒の接触する面積が増えて反応がより進むことは、燃料の利用効率を向上することに寄与することができる。なお、カソード触媒層 104 の厚みを薄くしたのは、空気、即ち、酸素を有効に使用すること、DMFC を厚くしないことと白金等の触媒コストが大きいため、燃料電池の出力を低下させない程度にカソード触媒の量を減らして白金のトータル使用量を減らしてトータルコストを下げるためである。特に、カソードの厚みを減らすことは酸素を有効に使え、電池性能の向上に有効である。

10

【0096】

実施例 8 の DMFC の電圧 - 電流特性の結果と実施例 7 の DMFC の電圧 - 電流特性の結果を比較すると、実施例 8 の 100 mA/cm² の電流密度における DMFC の出力電圧は 550 mV であり、この出力電圧は実施例 7 の出力電圧より 20 mV 程大きかった。次に、実施例 8 の DMFC を連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例 8 の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例 7 の燃料電池電源が連続発電することができた時間は実施例 7 と同じであった。上記のように、実施例 8 と実施例 7 とを比較した結果、実施例 8 は、実施例 7 が実施例 5 に対して得た効果に加えて、100 mA/cm² の電流密度における DMFC の出力電圧が実施例 7 よりも 20 mV 程大きくすることができた。この出力電圧がより大きくなったのは、アノード拡散層のカーボン粉末を親水化処理したことによるものである。すなわち、アノード拡散層のカーボン粉末を親水化処理することにより、アノード拡散層がメタノール水溶液に濡れ易くなって、より多量のメタノール水溶液がアノード触媒層 103 にスムーズに浸透した。そのため、アノード触媒層 103 でのメタノールと水の反応がより進み、出力電圧がより大きくなった。

20

【0097】

実施例 9 の DMFC の電圧 - 電流特性の結果と実施例 8 の DMFC の電圧 - 電流特性の結果を比較すると、実施例 9 の 100 mA/cm² の電流密度における DMFC の出力電圧は 570 mV であり、この出力電圧は実施例 8 の出力電圧より 20 mV 程大きかった。次に、実施例 9 の DMFC を連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例 8 の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例 9 の燃料電池電源が連続発電することができた時間は実施例 8 と同じであった。上記のように、実施例 9 と実施例 8 とを比較した結果、実施例 9 は、実施例 8 が実施例 7 に対して得た効果に加えて、100 mA/cm² の電流密度における DMFC の出力電圧が実施例 8 よりも 20 mV 程大きくすることができた。この出力電圧がより大きくなった効果は、アノード拡散層のカーボクロス担体を親水化処理することにより、アノード拡散層がメタノール水溶液により濡れ易くなって、アノード触媒層に多量のメタノール水溶液がさらにより一層スムーズに浸透することができたためである。

30

40

【0098】

実施例 10 の DMFC の電圧 - 電流特性の結果と実施例 8 の DMFC の電圧 - 電流特性の結果を比較すると、実施例 10 の 100 mA/cm² の電流密度における DMFC の出力電圧は 570 mV であり、この出力電圧は実施例 8 よりも 20 mV 程大きくすることができた。

【0099】

次に、実施例 10 の DMFC を連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例 8 の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例 10 の燃料電池電源が連続発電することができた時間は実施例 8 と同じであった。上記のように、実施例 10 と実施例 8 とを比較した結果、アノード拡散層をカーボクロスからカーボン

50

ペーパーに変えた効果により出力電圧を向上させることができた。このことは、アノード拡散層としてカーボクロスよりもカーボンペーパーのほうが優れていることを示している。

【0100】

実施例11のDMFCの電圧-電流特性の結果と実施例10のDMFCの電圧-電流特性の結果を比較すると、実施例10の 100 mA/cm^2 の電流密度におけるDMFCの出力電圧は 580 mV であり、この出力電圧は実施例10の出力電圧より 10 mV 程大きかった。次に、実施例11のDMFCを連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例10の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例11の燃料電池電源が連続発電することができた時間は実施例10と同じであった。

10

【0101】

上記のように、実施例11と実施例10とを比較した結果、実施例11は、実施例10が実施例9に対して得た効果に加えて、 100 mA/cm^2 の電流密度におけるDMFCの出力電圧が実施例10よりも 10 mV 程大きくすることができた。この出力電圧がより大きくなった効果は、カソード拡散層のバインダをフッ素系電解質から炭化水素系電解質に変えたことによってイオン伝導度がさらに大きくなったことにより内部抵抗が減ったことにより出力電圧が大きくなったものである。

【0102】

実施例12のDMFCの電圧-電流特性の結果と実施例11のDMFCの電圧-電流特性の結果を比較すると、実施例12の 100 mA/cm^2 の電流密度におけるDMFCの出力電圧は 620 mV であり、この出力電圧は実施例11の出力電圧より 50 mV 程大きかった。次に、実施例12のDMFCを連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例11の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例12の燃料電池電源が安定した出力電圧で連続発電することができた時間は実施例11と同じであった。上記のように、実施例12と実施例11とを比較した結果、実施例12は、実施例11が実施例10に対して得た効果に加えて、 100 mA/cm^2 の電流密度におけるDMFCの出力電圧が実施例11よりも 40 mV 程大きくすることができた。この効果は、アノード触媒層103の厚みを $150\text{ }\mu\text{m}$ から $200\text{ }\mu\text{m}$ に増やすことにより、メタノール水溶液とアノード触媒の接触する面積がさらに一層増えてアノード触媒層103でのメタノールと水の反応がより一層進むことができたので出力電圧が大きくなったものである。又、カソード触媒層104の厚さを $25\text{ }\mu\text{m}$ から $15\text{ }\mu\text{m}$ に減らし、酸素の利用効率を高めたことも高出力電圧化に寄与している。

20

30

【0103】

実施例13のDMFCの電圧-電流特性の結果と実施例11のDMFCの電圧-電流特性の結果を比較すると、実施例13の 100 mA/cm^2 の電流密度におけるDMFCの出力電圧は 640 mV であり、この出力電圧は実施例11の出力電圧より 60 mV 程大きかった。

【0104】

次に、実施例13のDMFCを連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例11の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例13の燃料電池電源が安定した出力電圧で連続発電することができた時間は実施例11と同じであった。上記のように、実施例13と実施例11とを比較した結果、実施例13は、実施例11が実施例10に対して得た効果に加えて、 100 mA/cm^2 の電流密度におけるDMFCの出力電圧が実施例11よりも 60 mV 程大きくすることができた。この効果は、アノード触媒層103の厚みを $150\text{ }\mu\text{m}$ から $100\text{ }\mu\text{m}$ に減らし、メタノール水溶液とアノード触媒の接触する面積が減ったにも拘わらず、アノード触媒層104のカーボン担体を親水化処理することにより、メタノール水溶液とアノード触媒が接触する機会が増えたことと、カソード触媒層104の厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ に減らすことによって酸素がカソード内部まで拡散し、酸素の利用効率が高めることができたので出力電圧が大きくなったものである。

40

50

【 0 1 0 5 】

実施例 1 4 の D M F C の電圧 - 電流特性の結果と実施例 1 3 の D M F C の電圧 - 電流特性の結果を比較すると、実施例 1 4 の 100 mA/cm^2 の電流密度における D M F C の出力電圧は 650 mV であり、この出力電圧は実施例 1 3 の出力電圧より 10 mV 程大きかった。次に、実施例 1 4 の D M F C を連続発電した際の時間と出力電圧の関係と、実施例 1 3 の燃料電池電源を連続発電した際の時間と出力電圧の関係を比較すると、実施例 1 4 の燃料電池電源が安定した出力電圧で連続発電することができた時間は実施例 1 3 と同じであった。上記のように、実施例 1 4 と実施例 1 3 とを比較した結果、実施例 1 4 は、実施例 1 3 が実施例 1 2 に対して得た効果が大きく出て、 100 mA/cm^2 の電流密度における D M F C の出力電圧が実施例 1 3 よりも 10 mV 程大きくすることができた。特に、カソード触媒層の厚さを薄くすることが酸素の利用効率を上げて出力を向上させるのに有効である。

10

【 0 1 0 6 】

(3) 応用例

【 応用例 1 】

【 0 1 0 7 】

図 1 4 に燃料電池電源を用いたノート型パソコンの燃料電池電源と高濃度メタノール水溶液の貯蔵容器の概略構成を示した。このノート型パソコン 5 0 0 の燃料電池電源 5 0 1 には実施例 1 2 に示した燃料電池電源を用いた。また、高濃度メタノール水溶液の貯蔵容器は、使用後に空となった高濃度のメタノール水溶液の容器を満充填した容器に交換可能なカートリッジタイプの燃料カートリッジ 5 0 2 を用いた。このノート型パソコン 5 0 0 は、平均 12 W の出力で 8 時間連続使用することができた。

20

【 応用例 2 】

【 0 1 0 8 】

図 1 5 と図 1 6 に燃料電池電源を用いた P D A (Personal Digital Assistant の略称、携帯情報端末ともいう) を示した。図 1 6 は、この P D A (携帯情報端末) の外観写真である。

【 0 1 0 9 】

図 1 6 は、この P D A (携帯情報端末) 6 0 0 の燃料電池電源と高濃度メタノール水溶液の貯蔵容器の概略構成を示した。燃料電池電源 6 0 1 には実施例 1 3 に示した燃料電池電源を用いた。また、高濃度メタノール水溶液の貯蔵容器は、使用後に空となった高濃度のメタノール水溶液の容器を満充填した容器に交換可能なカートリッジタイプの燃料カートリッジ 6 0 2 を用いた。この P D A (携帯情報端末) 6 0 0 は 8 時間連続使用することができた。なお、実施例 1 3 の燃料電池電源を用いた携帯電話機 (図示しない) は、50 時間連続作動することができた。この場合、燃料電池の出力が低下したときに、携帯電話機のマナーモードに付随している振動機能を利用して振動をこの携帯電話機に与えると、燃料電池の出力が再びアップし、出力も安定した。これは、アノードで発生した炭酸ガスが振動によって大きな気泡に成長することなく細かい泡のまま排出することができたので、燃料をアノード内に均一に供給することができたからである。

30

【 0 1 1 0 】

液体燃料を用いる燃料電池には下記 (1) から (5) の課題がある。

(1) 従来の液体燃料を循環使用する燃料電池においては、液体燃料の濃度を検知して所定の濃度に保つ濃度制御機構を用いているので、高濃度の液体燃料を送液するポンプと水を送液するポンプ等の複数のポンプを必要としている。この複数のポンプの使用は、燃料電池電源内のポンプ等の補機が占有するスペースが大きくなり、結果的に燃料電池電源そのものが大型化する。

(2) 上記化学式 (1) による反応によりアノードで生成した炭酸ガスをスムーズにアノードから排出しないと、アノードにメタノール等の液体燃料を十分に供給することができないので、電池の出力が不安定あるいは低下する。

(3) アノードに供給されたメタノール等の液体燃料がアノード拡散層へ充分浸みこむこ

40

50

とができないので出力と燃料の利用率が低下する。

(4) アノードに供給されたメタノール等の液体燃料がアノードでスムーズに反応しないので出力と燃料の利用率が低下する。

(5) カソードに供給された酸素がカソード触媒層内部迄いきわたらないとプロトンの酸化が起こらないので出力と燃料の利用効率が低下する。

【0111】

上記(2)～(5)は希釈循環型の積層燃料電池電源のみならず自然呼気のパネル(平面)型燃料電池電源に共通する課題である。

【0112】

実施例1から実施例14および応用例1から2から得られた本実施の形態の効果をまとめて以下に示した。

(1) メタノール等の液体燃料の濃度を所定の濃度に保つために必要な複数のポンプを設置することが不要になったので、小型軽量化の可能な燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器を提供することができた。

(2) さらに、アノード内の炭酸ガスをスムーズに排出することができたためにアノードにメタノール等の液体燃料を均一に供給することができたので、出力を増すことが可能な燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器を提供することができた。

(3) さらにまた、アノードに供給されたメタノール等の液体燃料がアノード拡散層へ充分浸みこむことができたので、燃料電池電源およびそれを用いた携帯用電子機器の出力と燃料の利用率を増すことが可能な燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器を提供することができた。

(4) さらに、アノード触媒層を厚くしたことによりメタノールと水の反応を行う触媒の量が増えたので、メタノール等の液体燃料の反応が促進されて出力と燃料の利用率を増すことが可能な燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器を提供することができた。

(5) さらに、カソード触媒層を薄くしたことにより酸素が十分カソード触媒層まで拡散して酸素の有効利用が可能となり、出力が増加することが可能な燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器を提供することができた。

(6) さらにまた、燃料電池の反応により発生する炭酸ガスの排出を常にスムーズに行うことができたので、長時間連続的に使用することが可能な燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器を提供することができた。

(7) また、本実施の形態に係る燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器は長時間連続的に使用することができるので、二次電池搭載の携帯電話器、携帯用パーソナルコンピュータ、携帯用オーディオ、ビジュアル機器、その他の携帯用情報端末に付設するバッテリーチャージャーや、あるいは二次電池を搭載することなくそのまま電源用に内蔵して利用することが可能となった。

【0113】

本実施の形態の目的は、複数のポンプを設置することなく小型軽量化できる燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器を提供することにある。本実施の形態の他の目的は、燃料電池の反応により発生する炭酸ガスをアノードからスムーズに排出して電池の出力を向上することができる燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器を提供することにある。

【0114】

さらに、本実施の形態の他の目的は、電池に供給されたメタノール等の液体燃料がアノード拡散層へ充分浸みこむことによって出力と燃料の利用率を向上することができる燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器を提供することにある。

【0115】

さらにまた、本実施の形態の他の目的は、アノードに供給されたメタノール等の液体燃

10

20

30

40

50

料の反応が促進して出力と燃料の利用率を向上することができる燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器を提供することにある。

【 0 1 1 6 】

さらに、本実施の形態の他の目的は、燃料電池の反応により発生する炭酸ガスをアノードからスムーズに排出して安定した出力で長時間連続的に使用することができる燃料電池電源とその運転方法および燃料電池電源を用いた携帯用電子機器を提供することにある。燃料電池の反応により発生する炭酸ガスをアノードからスムーズに排出して安定した出力で長時間連続的に使用することを可能にすることができる。さらに、電池に供給されたメタノール等の液体燃料がアノード拡散層へ充分浸みこむことによって出力と燃料の利用率を向上することを可能にすることができる。さらにまた、アノードに供給されたメタノール等の液体燃料の反応を促進して出力と燃料の利用率を向上することを可能にすることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 7 】

【図 1】直接メタノール燃料電池の構成を説明するための図である。

【図 2】燃料電池電源の構成を説明するための図である。

【図 3】燃料電池電源の液体燃料と水のフローを説明するための図である。

【図 4】燃料電池電源に用いる液体燃料の濃度を調整する処理ルーチンⅠのフローチャートである。

【図 5】燃料電池電源に用いる液体燃料の濃度を調整する処理ルーチンⅡのフローチャートである。

20

【図 6】燃料電池電源に用いた送液ポンプの概略構造を説明するための図である。

【図 7】燃料電池電源に用いた時間分割可能な送液ポンプの概略構造を説明するための図である。

【図 8】実施例 5 の燃料電池電源に用いた時間分割可能な送液ポンプの送液量と濃度の経時変化を示す図である。

【図 9】実施例 6 の燃料電池電源に用いた時間分割可能な送液ポンプの送液量と濃度の経時変化を示す図である。

【図 10】実施例 1 の燃料電池電源の電圧 - 電流特性を示す図である。

【図 11】実施例 1 の燃料電池電源の連続発電したときの時間と出力電圧の関係を示す図である。

30

【図 12】比較例 1 の燃料電池電源の電圧 - 電流特性を示す図である。

【図 13】比較例 1 の燃料電池電源の連続発電したときの時間と出力電圧の関係を示す図である。

【図 14】本発明に係るノート型パソコンの概略構成を説明するための図である。

【図 15】本発明に係る P D A の外観を示す写真である。

【図 16】本発明に係る P D A の概略構成を説明するための図である。

【図 17】比較例 1 で用いた燃料電池電源の構成を説明するための図である。

【符号の説明】

【 0 1 1 8 】

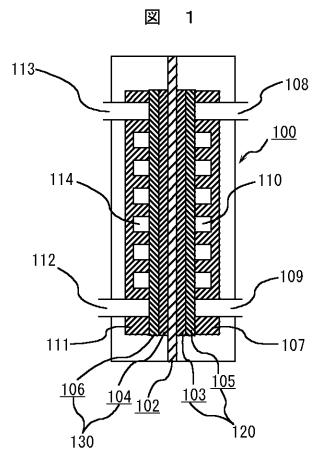
40

1 , 5 0 1 , 6 0 1 ... 燃料電池電源、 1 0 ... 燃料電池部、 2 0 ... 液体燃料供給部、 2 1 ... 水容器、 2 2 ... メタノール水溶液容器、 2 3 ... 送液ポンプ、 2 4 ... 電磁弁、 2 5 ... 気液分離部、 3 0 ... 制御部、 3 1 ... 信号処理手段、 3 2 ... 記憶手段、 4 0 ... 電力貯蔵部、 4 1 ... D C - D C コンバータ、 4 2 ... 蓄電部、 5 0 ... 酸化剤ガス供給手段、 5 1 ... 空気ブロウ、 5 2 ... 気液分離器、 1 0 0 ... 直接メタノール燃料電池 (D M F C)、 1 0 2 ... 固体高分子電解質膜、 1 0 3 ... アノード触媒層、 1 0 4 ... カソード触媒層、 1 0 5 ... アノード拡散層、 1 0 6 ... カソード拡散層、 1 0 7 ... 燃料流路板、 1 0 8 ... 燃料供給口、 1 0 9 ... 燃料排出口、 1 1 0 ... 燃料流路、 1 1 1 ... 空気流路板、 1 1 2 ... 空気供給口、 1 1 3 ... 空気排出口、 1 1 4 ... 空気流路、 1 1 5 ... メタノール濃度センサ、 1 2 0 ... アノード、 1 3 0 ... カソード、 2 1 0 ... 水供給ポンプ、 2 2 0 ... 高濃度メタノール水溶液供給ポンプ、 2 3 0

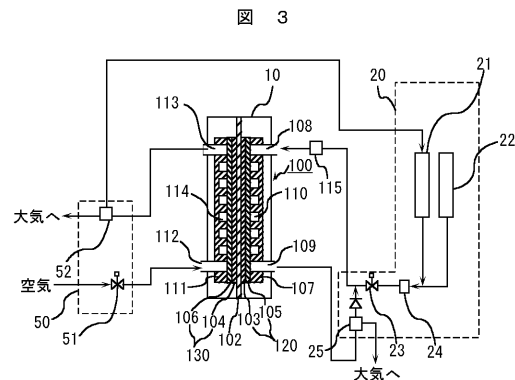
50

...メタノール水溶液濃度調整容器、240...メタノール濃度センサ、250...DMFC供給用ポンプ、300, 400...圧電送液ポンプ、301, 401...バイモルフ振動子、302...弾性体モールド、303...流体の入口、304, 402...逆流防止弁、305...流体の出口、306, 403...振幅、405...流体Aの入口、406...流体Aの出口、407...流体Bの入口、408...流体Bの出口、500...ノート型パソコン、502, 602...燃料カートリッジ、600...PDA(携帯情報端末)。

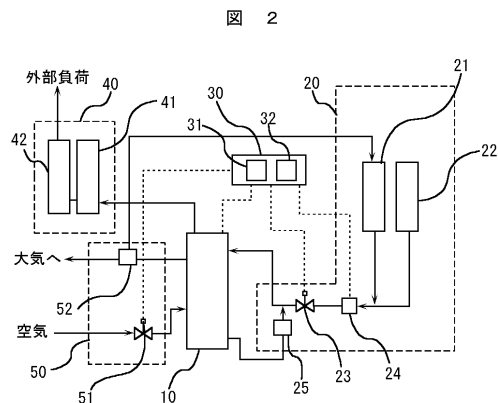
【図1】



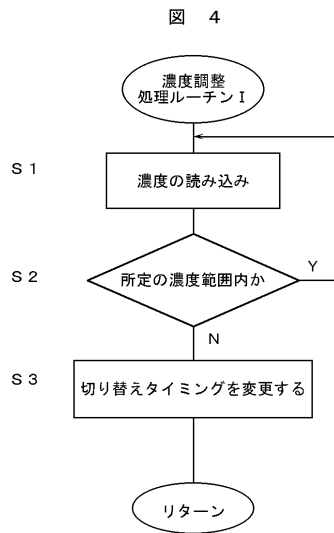
【図3】



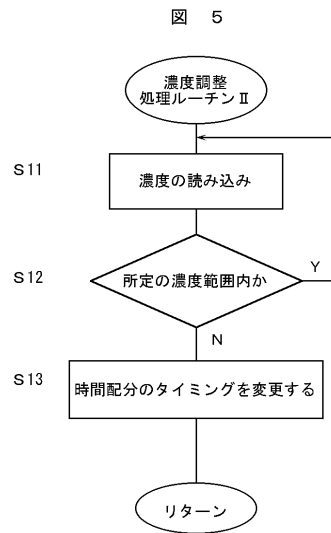
【図2】



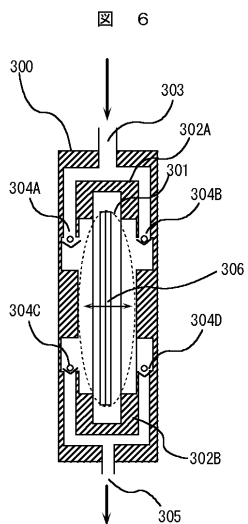
【図 4】



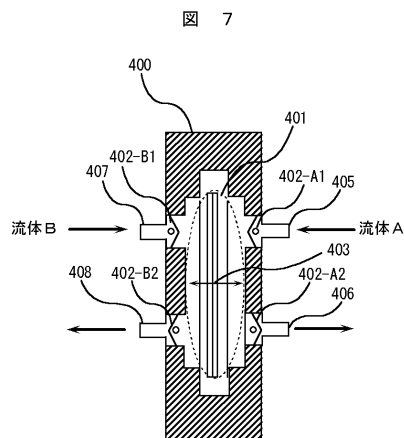
【図 5】



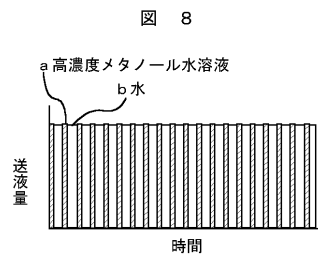
【図 6】



【図 7】

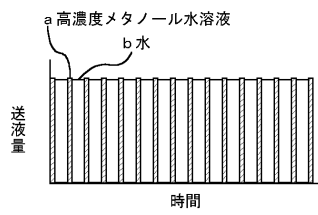


【図 8】



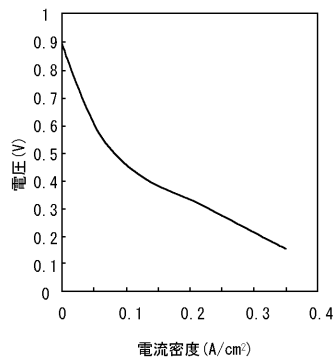
【図 9】

図 9



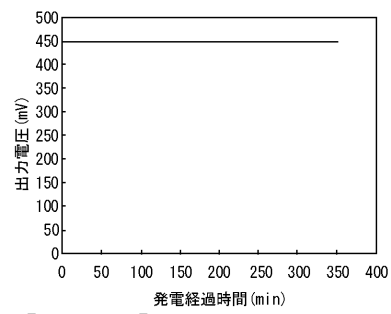
【図 10】

図 10



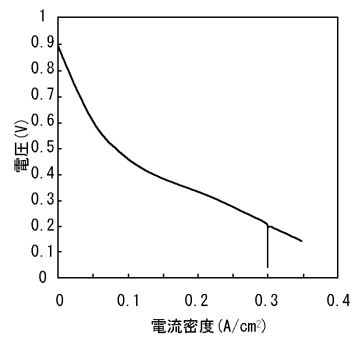
【図 11】

図 11



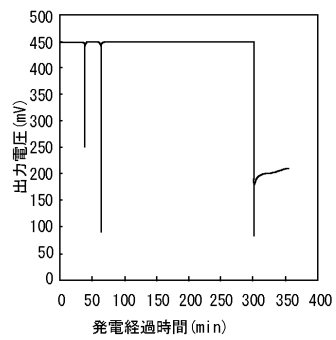
【図 12】

図 12



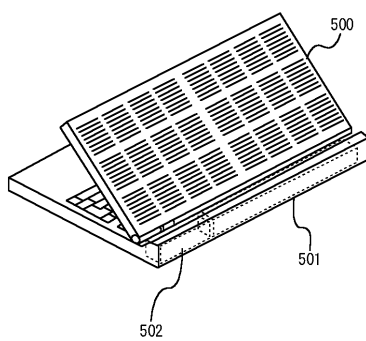
【図 13】

図 13



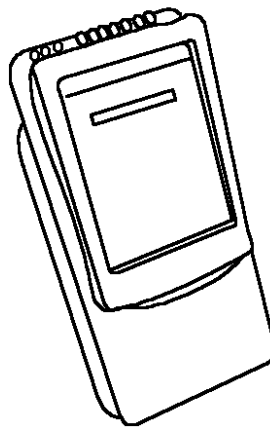
【図 14】

図 14



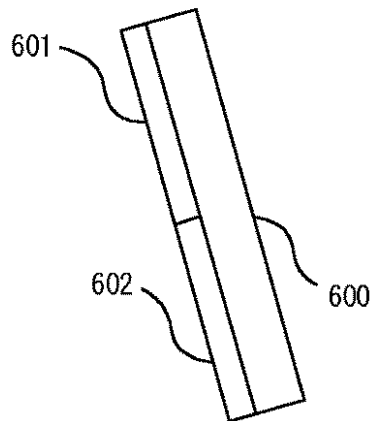
【図 15】

図 15



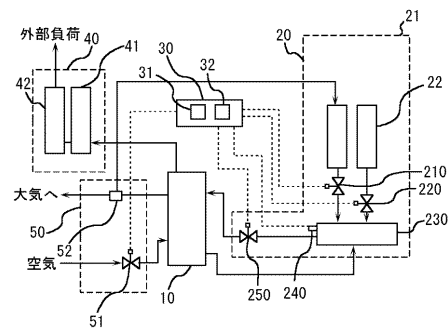
【図 16】

図 16



【図 17】

図 17



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 8/02 P
H 0 1 M 8/10

(72)発明者 本棒 英利
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
所内 株式会社 日立製作所 日立研究

(72)発明者 相馬 憲一
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
所内 株式会社 日立製作所 日立研究

審査官 前田 寛之

(56)参考文献 特開昭59-005571(JP,A)
特開昭61-107666(JP,A)
実開昭63-005506(JP,U)
特開2003-331885(JP,A)
特開2004-303565(JP,A)
特公昭45-034742(JP,B1)
特開2003-132920(JP,A)
特開2003-317756(JP,A)
特開2003-242989(JP,A)
特開2004-039557(JP,A)
特開2003-297401(JP,A)
特開2001-313046(JP,A)
特開2000-268836(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 8 / 0 4
H 0 1 M 4 / 8 6
H 0 1 M 4 / 9 6
H 0 1 M 8 / 0 2
H 0 1 M 8 / 1 0