

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-517219

(P2010-517219A)

(43) 公表日 平成22年5月20日 (2010.5.20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/86 (2006.01)	H01M 4/86 H	5H018
H01M 8/02 (2006.01)	H01M 8/02 E	5H026
H01M 8/04 (2006.01)	H01M 8/04 L	5H027
H01M 8/10 (2006.01)	H01M 8/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-546365 (P2009-546365)	(71) 出願人	000005821
(86) (22) 出願日	平成19年12月14日 (2007.12.14)		パナソニック株式会社
(85) 翻訳文提出日	平成21年7月14日 (2009.7.14)		大阪府門真市大字門真1006番地
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/025591	(71) 出願人	501456515
(87) 国際公開番号	W02008/091330		ザ ペン ステート リサーチ ファウン
(87) 国際公開日	平成20年7月31日 (2008.7.31)		デーション
(31) 優先権主張番号	11/655,867		アメリカ合衆国 16802 ペンシルベ
(32) 優先日	平成19年1月22日 (2007.1.22)		ニア州 ユニヴァースティ パーク オー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ルド メイン 304
		(74) 代理人	100072431
			弁理士 石井 和郎
		(74) 代理人	100117972
			弁理士 河崎 真一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低空気化学量論比で動作する改良されたカソード拡散媒体を有する直接酸化型燃料電池

(57) 【要約】

直接酸化型燃料電池 (DOFC) で使用するためのカソードが、基材層とマイクロポーラス層とを含むガス拡散媒体 (GDM) を有しており、前記マイクロポーラス層が、フッ素系ポリマーおよび導電性材料を含み、前記マイクロポーラス層における前記フッ素系ポリマーの導入量が約10～約60重量%の範囲にある。使用時に、液体燃料の高濃度溶液が燃料電池のアノードへ供給され、酸化剤がカソードへ供給され、約2.5以下の低酸化剤化学量論比 γ_c で燃料電池を動作させることができる。

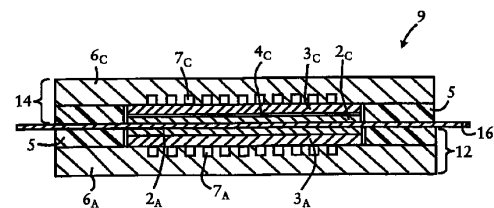


FIG. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

直接酸化型燃料電池（DOFC）で使用するためのカソード電極であって、基材層とマイクロポーラス層とを含むガス拡散媒体（GDM）を備え、前記マイクロポーラス層が、フッ素系ポリマーおよび導電性材料を含み、

前記マイクロポーラス層における前記フッ素系ポリマーの導入量が、約 10～約 60 重量%の範囲にある、カソード電極。

【請求項 2】

前記フッ素系ポリマーが、ポリ（テトラフルオロエチレン）（PTFE）を含む、請求項 1 に記載のカソード電極。

【請求項 3】

前記導電性材料が、炭素粒子またはカーボンナノファイバーを含む、請求項 2 に記載のカソード電極。

【請求項 4】

前記マイクロポーラス層における前記炭素粒子またはカーボンナノファイバーの導入量が、約 0.5～約 5 mg/cm²の範囲にある、請求項 3 に記載のカソード電極。

【請求項 5】

前記マイクロポーラス層が、約 10～約 50 μm の範囲の厚さおよび約 10～約 500 nm の間の平均孔サイズを有する、請求項 1 に記載のカソード電極。

【請求項 6】

前記基材層が、約 70% を超える多孔度および約 5～約 30 重量%の範囲のフッ素系ポリマーの導入量を有するカーボンペーパーまたは織布または不織布を含む、請求項 1 に記載のカソード電極。

【請求項 7】

触媒層、および

疎水性のマイクロポーラス層（MPL）

をさらに備えている、請求項 1 に記載のカソード電極。

【請求項 8】

前記触媒層、前記疎水性の MPL、および前記 GDM が、この順に重なって配置されている、請求項 7 に記載のカソード電極。

【請求項 9】

請求項 1 に記載のカソード電極を備えている、直接酸化型燃料電池（DOFC）。

【請求項 10】

直接酸化型燃料電池（DOFC）システムを運転する方法であって、

（a）カソード、アノード、および両者間に配置した電解質を備え、前記カソードが基材層とマイクロポーラス層とを含むガス拡散媒体（GDM）を有しており、前記マイクロポーラス層が導電性材料およびフッ素系ポリマーを含み、前記マイクロポーラス層における前記フッ素系ポリマーの導入量が約 10～約 60 重量%の範囲にある、少なくとも 1 つの燃料電池アセンブリを用意するステップ、

（b）液体燃料の高濃度溶液を前記アノードへ供給し、酸化剤を前記カソードへ供給するステップ、および

（c）前記少なくとも 1 つの燃料電池アセンブリを、約 4 以下の低酸化剤化学量論比 γ_c で運転するステップを含む、方法。

【請求項 11】

ステップ（a）が、前記フッ素系ポリマーがポリ（テトラフルオロエチレン）（PTFE）を含んでいる前記少なくとも 1 つの燃料電池アセンブリを用意するステップを含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

ステップ（a）が、前記導電性材料が炭素粒子またはカーボンナノファイバーを含んで

10

20

30

40

50

いる前記少なくとも1つの燃料電池アセンブリを用意するステップを含む、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

ステップ(a)が、前記マイクロポーラス層における前記炭素粒子またはカーボンナノファイバーの導入量が約0.5～約5mg/cm²の範囲にある前記少なくとも1つの燃料電池アセンブリを用意するステップを含む、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

ステップ(a)が、前記マイクロポーラス層が約10～約50μmの範囲の厚さおよび約10～約500nmの間の平均孔サイズを有する前記少なくとも1つの燃料電池アセンブリを用意するステップを含む、請求項10に記載の方法。

10

【請求項15】

ステップ(a)が、前記基材層が約70%を超える多孔度および約5～約30重量%の範囲のフッ素系ポリマーの導入量を有するカーボンペーパーまたは織布または不織布を含んでいる、前記少なくとも1つの燃料電池アセンブリを用意するステップを含む、請求項10に記載の方法。

【請求項16】

ステップ(a)が、前記カソードが触媒層および疎水性のマイクロポーラス層(MPL)をさらに備えている、前記少なくとも1つの燃料電池アセンブリを用意するステップを含む、請求項10に記載の方法。

【請求項17】

ステップ(a)が、前記触媒層、前記MPL、および前記GDMが、この順に重なって配置されている前記少なくとも1つの燃料電池アセンブリを用意するステップを含む、請求項16に記載の方法。

20

【請求項18】

ステップ(b)が、メタノール(CH₃OH)の20M溶液を前記アノードへ供給し、空気をカソードへ供給するステップを含む、請求項10に記載の方法。

【請求項19】

ステップ(c)が、前記少なくとも1つの燃料電池アセンブリを、約2.5以下の低酸化剤化学量論比ζ_c、約70mW/cm²以上の定常状態の出力密度、および約60℃の温度にて運転するステップを含む、請求項18に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は一般に、燃料電池、燃料電池システム、およびその電極／電極アセンブリに関する。より詳細には、本開示は、直接メタノール燃料電池（以下「DMFC」）などの直接酸化型燃料電池（以下「DOFC」）に適した、改良されたガス拡散媒体を有するカソード、ならびにその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

DOFCは、液体燃料の電気化学的酸化によって電気を発生させる電気化学装置である。DOFCは、あらかじめ燃料を処理する段階を必要としないので、間接型燃料電池、すなわちあらかじめ燃料を処理する必要がある電池よりも、重量およびスペースの点で相当な利点を提供する。DOFCで使用する対象となる液体燃料としては、メタノール、ギ酸、ジメチルエーテルなど、ならびにそれらの水溶液が挙げられる。酸化剤は、ほぼ純粋な酸素、または空気中にあるような酸素の希釈流であってもよい。DOFCを移動および携帯用途（例えば、ノートブック・コンピュータ、携帯電話、PDAなど）に利用する重要な利点としては、液体燃料の貯蔵と取り扱いが容易であり、かつそのエネルギー密度が高いことが挙げられる。

40

【0003】

DOFCシステムの一例は、DMFCである。DMFCは、一般に、アノードと、カソ

50

ードと、それらの間に配置されたプロトン伝導性電解質膜とを有する膜電極接合体（以下、「MEA」）を利用する。電解質膜の代表例は、Nafion（登録商標）などの、パーフルオロスルホン酸-テトラフルオロエチレン共重合体からなるものである（Nafion（登録商標）は、E. I. Du Pont de Nemours and Companyの登録商標である）。DMFCでは、メタノール／水溶液が燃料としてアノードに直接供給され、空気が酸化剤としてカソードに供給される。アノードにおいて、メタノールは、触媒、典型的にはPtまたはRu金属ベースの触媒の存在下で水と反応して、二酸化炭素、 H^+ イオン（プロトン）、および電子を生成する。電気化学反応は式（1）として以下に示される。

【0004】

10

【化1】



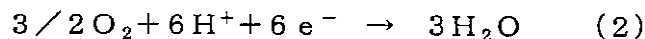
【0005】

DMFCの動作中、プロトンは、電子非伝導性であるプロトン伝導性電解質膜を通過してカソードに移動する。電子は、電力を負荷装置に送達する外部回路を通過してカソードに進む。カソードでは、プロトン、電子、および典型的には空気からの酸素分子が結合して、水を形成する。電気化学反応は次の式（2）で与えられる。

【0006】

20

【化2】



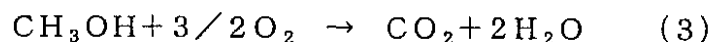
【0007】

電気化学反応（1）および（2）は、次の式（3）に示されるような全体的な電池反応を形成する。

【0008】

【化3】

30



【0009】

従来のDMFCの1つの欠点は、メタノールが部分的にアノードからカソードまで電解質膜に浸透することであり、そのような浸透したメタノールは「クロスオーバー・メタノール」と称される。クロスオーバー・メタノールは、化学的に（すなわち、電気化学的ではなく）カソードにおいて酸素と反応し、その結果、燃料利用効率とカソード電位が低減し、それに対応して燃料電池の発電が低減する。したがって、DMFCシステムには、メタノールのクロスオーバーとその不利益な結果を制限するため、過度に希釈した（3～6体積%）メタノール溶液をアノード反応に使用するのが一般に行われている。しかし、そのようなDMFCシステムに関する問題は、可搬型システムに大量の水を収容する必要があるということであり、したがってシステムのエネルギー密度が減少する。

40

【0010】

特に、DMFC技術は現在、リチウムイオン技術に基づくものなどの高度な電池と競合しているため、高濃度燃料が使用可能であることが可搬型の電源にとって望ましい。しかし、高濃度燃料（例えば、純メタノール）を備えた燃料カートリッジが水をほとんど、またはまったく収容していない場合であっても、アノード反応、すなわち式（1）には、完全な電解酸化のため、各メタノール分子に対して水1分子を依然として必要とする。同時に、酸素の還元、すなわち式（2）によって、カソードにおいて水が生成される。したがって、高濃度燃料を利用する燃料電池を十分に活用するためには、（a）電池からの水分

50

損失全体（主にカソードを介して）が、好ましくは正味の水分生成量を超過しない（すなわち、式（３）に従って消費される各メタノール分子に対して水２分子）電池内での正味の水バランスを維持することと、（b）生成された水の一部をカソードからアノードに運搬することが望ましい。

【００１１】

濃縮燃料を直接使用するために、上述の目的を達成するのに２つの方策が開発されている。第１の方策は、カソード水蒸気を回収し、それをアノードに戻す、能動的な水分凝縮およびポンプ輸送システム（特許文献１）である。この方法は、濃縮された（かつ、さらには純粋な）メタノールを燃料カートリッジに収容するという目的を達成するものの、嵩高いコンデンサおよびその冷却／ポンプ輸送付属物が必要なため、システムの体積が大幅に増加し、それに付随して電力損失も大きくなる。

10

【００１２】

第２の方策は、高疎水性のマイクロポーラス層（以下「MPL」）をカソードに含めることによってカソードにおいて水圧が発生し、この圧力が、薄膜を介してカソードからアノードへ水を駆動するのに利用される、受動的な水分還流技術である（非特許文献１）。この受動的な方策は効率的であり、付随的な電力損失を招かないものの、戻される水分量、したがってメタノール燃料の濃度は、電池の温度と電力密度に大きく依存する。現在、純メタノールの直接的な使用は、 40°C 以下かつ低電力密度（ $30\text{ mW}/\text{cm}^2$ 未満）においてのみ実証されている。大幅に低濃度のメタノール燃料は、高電力密度（例えば、 $60\text{ mW}/\text{cm}^2$ ）のシステムで、 60°C などの高温において利用される。それに加えて、この方法には薄膜が必要であるため、燃料効率と電池の動作電圧が犠牲になり、したがってエネルギー効率全体が低くなる。

20

【００１３】

上述のDMFCシステムなどのDOFCシステムで高濃度燃料を利用するためには、酸化剤化学量論比、すなわち上記の式（２）による反応のためのカソードへの酸化剤（空気）の流れを低減させることが必要である。一方、カソード上またはカソードの付近で生成される１つまたは複数の液体生成物、例えば水を、カソードの重大なフラッドイングを生じることなくそこから除去することができるように、カソードの運転が最適化されなければならない。

【特許文献１】米国特許第５５９９６３８号

30

【非特許文献１】Ren et al. and Pasaogullari & Wang, J. Electrochem. Soc., pp A399-A406, March, 2004

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１４】

したがって、高濃度燃料および約８未満の低酸化剤化学量論比で運転される際に、燃料電池内の水のバランスを維持し、十分な量の水をカソードからアノードに戻すDOFC／DMFCシステムが広く必要とされている。純メタノールを含む高濃度燃料で運転し、外部から水を供給するかまたは電気化学的に生成された水を凝縮する必要を最小限に抑えるDOFC／DMFCシステムが、さらに必要とされている。

40

【００１５】

前述のことに鑑みて、非常に高濃度の燃料および高電力効率で最適な性能が得られるようにDOFC／DMFCシステムの運転を容易にする電極およびガス拡散媒体を含む、改善されたDOFC／DMFCシステムおよび方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【００１６】

本開示の利点は、燃料電池のカソード電極で使用する改良されたガス拡散媒体（GDM）である。

【００１７】

50

本開示の別の利点は、燃料電池で使用するに適した、改善されたGDMを含む改良されたカソード電極である。

【0018】

本開示のさらに別の利点は、改良された直接酸化型燃料電池(DOFC)である。

【0019】

また別の利点は、直接酸化型燃料電池(DOFC)の改良された運転方法である。

【0020】

本開示のさらなる利点および特徴は、以下の開示において説明され、一部は以下を検討すれば当業者に明らかになり、あるいは本開示を実施することによって学ぶことができる。これらの利点は、添付の特許請求の範囲に詳しく指摘されるとおりに実現および入手することができる。

10

【0021】

本開示の一観点によれば、以上の利点および他の利点は、一部には、直接酸化型燃料電池(DOFC)で使用するカソード電極であって、基材層とマイクロポーラス層とを含む改良されたガス拡散媒体(GDM)を有しており、前記マイクロポーラス層が、フッ素系ポリマーおよび導電性材料を含んでおり、前記マイクロポーラス層における前記フッ素系ポリマーの導入量が、約10～約60重量%の範囲にあるカソードによって実現される。

【0022】

本開示の好ましい実施の形態によれば、前記フッ素系ポリマーが、ポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)を含んでおり、前記導電性材料が、炭素粒子またはカーボンナノファイバーを含んでおり、前記マイクロポーラス層における前記炭素粒子またはカーボンナノファイバーの導入量が、約0.5～約5mg/cm²の範囲にあり、前記マイクロポーラス層が、約10～約50μmの範囲の厚さおよび約10～約500nmの間の平均孔サイズを有しており、前記基材層が、約70%を超える多孔度および約5～約30重量%の範囲のフッ素系ポリマーの導入量を有するカーボンペーパーあるいは織布または不織布を含んでいる。

20

【0023】

本開示のさらなる好ましい実施の形態においては、当該カソードが、触媒層および疎水性のマイクロポーラス層(MPL)をさらに備えており、前記触媒層、疎水性のMPL、およびGDMが、この順に重なって配置されている。

30

【0024】

本開示の別の観点は、上述のカソードを備えている直接酸化型燃料電池(DOFC)である。

【0025】

本開示のさらに別の観点は、直接酸化型燃料電池(DOFC)システムを運転する方法であって、

(a) カソードおよびアノードを間に電解質を配置して備えており、前記カソードが、基材層とマイクロポーラス層とを含む改良されたガス拡散媒体(GDM)を有しており、前記マイクロポーラス層が、導電性材料およびフッ素系ポリマーを含んでおり、前記マイクロポーラス層における前記フッ素系ポリマーの導入量が、約10～約60重量%の範囲にある、少なくとも1つの燃料電池アセンブリを用意するステップ、

40

(b) 液体燃料の高濃度溶液を前記アノードへ供給し、酸化剤を前記カソードへ供給するステップ、および

(c) 前記少なくとも1つの燃料電池アセンブリを、約4以下の低酸化剤化学量論比 ζ_c で動作させるステップ
を含んでいる方法である。

【0026】

本開示の好ましい実施の形態によれば、ステップ(a)は、前記フッ素系ポリマーがポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)を含んでおり、前記導電性材料が炭素粒子またはカーボンナノファイバーを含んでおり、前記マイクロポーラス層における前記炭素粒

50

子の導入量が約 $0.5 \sim 5 \text{ mg/cm}^2$ の範囲にあり、前記マイクロポーラス層が約 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲の厚さおよび約 $10 \sim 500 \text{ nm}$ の間の平均孔サイズを有しており、前記基材層が約 70% を超える多孔度および約 $5 \sim 30$ 重量% の範囲のフッ素系ポリマーの導入量を有するカーボンペーパーあるいは織布または不織布を含んでいる、少なくとも1つの燃料電池アセンブリを用意するステップを含んでいる。

【0027】

本開示のさらなる好ましい実施の形態においては、ステップ (a) は、前記カソードが触媒層および疎水性のマイクロポーラス層 (MPL) をさらに備えていて、前記触媒層、疎水性の MPL、および GDM がこの順に配置されている、前記少なくとも1つの燃料電池アセンブリを用意するステップを含んでおり、ステップ (b) は、メタノール (CH_3OH) の 20M 溶液を前記アノードへ供給し、空気をカソードへ供給するステップを含んでおり、ステップ (c) は、前記少なくとも1つの燃料電池アセンブリを、約 2.5 以下の低酸化剤化学量論比 ζ_c 、約 70 mW/cm^2 以上の定常状態の出力密度、および約 60°C の温度にて動作させるステップを含んでいる。

【0028】

本開示のさらなる利点は、以下の詳細な説明から当業者にとって容易に明らかになるであろう。以下の詳細な説明においては、本開示の好ましい実施の形態のみが、あくまでも本開示を限定するものではない例示として図示および説明される。理解されたとおり、本開示について、他の実施の形態および別の実施の形態も可能であり、本発明のいくつかの詳細は、種々の自明な点において変更が可能であり、それらはすべて本発明の技術的思想に包含される。したがって、図面および明細書は、本質的に例示であると理解すべきであり、本発明を限定するものと理解してはならない。

【0029】

本開示の様々な特徴および利点は、本発明の範囲を限定するためではなく、例示のみを目的として提供される添付の図面を参照することによって、より明らかに、また容易になるであろう。図面では、同じ参照符号が、同様の特徴を示すために全体を通じて使用され、様々な特徴が、必ずしも一定の縮尺で描かれるのではなく、関連する特徴を最も良く示すように描かれている。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】高濃度メタノール燃料で運転することができる DOFC システム、すなわち DMFC システムの、簡略化された概略図である。

【0031】

【図2】図1の DOFC / DMFC システムなどの燃料電池 / 燃料電池システムで使用するのに適した膜電極接合体の、代表的な構成の概略断面図である。

【0032】

【図3】種々のシステム動作温度について、カソード空気化学量論比の関数としての許容可能な燃料濃度の依存性を説明するグラフである。

【0033】

【図4】本開示による改良されたガス拡散層 (GDL) を有するカソード電極を備えている DMFA の、定常状態の性能を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0034】

本開示は、高濃度燃料で運転する DOFC および DOFC システム、例えば約 $5 \sim 25 \text{ M}$ メタノール (CH_3OH) を燃料とする DMFC および DMFC システムなどの、高電力変換効率を有する燃料電池および燃料電池システム、ならびにそれらの電極 / 電極アセンブリに関する。

【0035】

図1を参照すると、図には、高濃度燃料で運転する DOFC システム、例えば DMFC システム 10 の一例示的实施形態が概略的に示されている。このシステムは、高電力およ

10

20

30

40

50

び高温運転条件下で、燃料電池内の水のバランスを維持し、十分な量の水をカソードからアノードに戻す。(DOFC/DMFCシステムは、2004年12月27日出願の、同時係属の、本願の譲受人に譲渡された米国特許出願第11/020306号において開示されている。)

【0036】

図1に示すように、DMFCシステム10は、一般的にはMEAと呼ばれる多層複合膜電極接合体または構造9を形成する、アノード12、カソード14、およびプロトン伝導性電解質膜16を含む。典型的には、DMFCシステム10などの燃料電池システムは、複数のそのようなMEAをスタックの形で有するが、図1は、例示を簡単にするために、単一のMEA9のみを示す。しばしばMEA9は、燃料を接合体に供給し、燃料および副生成物をそこから戻すための蛇行流路を有するセパレータ板によって分離される(例示の都合上図示せず)。燃料電池スタックでは、MEAおよびセパレータ板が、交互になった層の形態で一列に並べられて電池のスタックを形成し、スタックの端部は、集電板と電気絶縁板に挟まれ、ユニット全体は締結構造を用いて固定される。例示を単純にするため図1には示されないが、負荷回路がアノード12およびカソード14に電氣的に接続される。

10

【0037】

燃料の供給源、例えば、高濃度燃料19(例えばメタノール)を収容する燃料容器またはカートリッジ18が、(以下に説明するように)アノード12と流体的に連通する。酸化剤、例えばファン20および関連する導管21によって供給される空気が、カソード14と流体的に連通する。燃料カートリッジ18からの高濃度燃料が、ポンプ22によって、関連する導管区分23'および25を介して気液分離器28に直接供給されるか、またはポンプ22および24、ならびに関連する導管区分23、23'、23''および23'''を介して、アノード12に直接供給される。

20

【0038】

運転の際には、高濃度燃料19がMEA9のアノード側に、または電池スタックの場合には、スタックのアノード・セパレータの入口マニホールドに導入される。MEA9のカソード14側、またはカソード電池スタックで、(式(2)で表す)電気化学反応によって生成された水が、そこからカソード出口ポート/導管30を介して取り出されて、気液分離器28に供給される。同様に、過剰な燃料、水、および二酸化炭素ガスが、MEA9のアノード側、またはアノード電池スタックから、アノード出口ポート/導管26を介して取り出されて、気液分離器28に供給される。空気または酸素が、MEA9のカソード側に導入されて、電気化学的に生成される液体の形をとる水の量を最大にすると共に、電気化学的に生成される水蒸気の量を最小限に抑えるように調節され、それによって、水蒸気がシステム10から流出するのが最小限に抑えられる。

30

【0039】

システム10の運転中に、(上記で説明したように)空気がカソード14に導入され、過剰な空気および液体の水が、そこからカソード出口ポート/導管30を介して取り出されて、気液分離器28に供給される。以下にさらに論じるように、入力空気流量または空気の化学量論比が、電気化学的に生成された水の液相の量を最大にすると共に、電気化学的に生成された水の蒸気相の量を最小限に抑えるように制御される。酸化剤の化学量論比は、燃料電池システムの運転条件に応じてファン20の速度を一定速度に設定することによって、または電子制御ユニット(以後「ECU」)40、例えばデジタル・コンピュータ・ベースのコントローラまたは同等の働きをする機構によって制御することができる。ECU40は、気液分離器28の液相29と接する温度センサ(例示を簡単にするために、図中には示さず)から入力信号を受け取り、カソード排気中の液体水相を最大にし、かつ排気中の水蒸気相を最小限に抑えるように、(酸化剤供給ファン20に接続されたライン41を介して)酸化剤の化学量論比を調整し、それによって、MEA2のカソードから生成し、排出された水蒸気を凝縮する水凝縮器の必要性を小さくするかあるいは不要とする。さらにECU40は、燃料電池内に過剰な水が蓄積しないようにするために、起動中

40

50

に、酸化剤の化学量論比を、最小設定値を超えて増大させることができる。

【0040】

運転中に気液分離器28内に蓄積する液体の水29は、循環ポンプ24ならびに導管区分25、23''および23'''を介して、アノード12に戻すことができる。排出二酸化炭素ガスは、気液分離器28のポート32を通じて放出される。

【0041】

上記で示したように、カソード排水水、すなわち運転中にカソードで電気化学的に生成された水が、液相およびガス相に分割され、水の相分率が、主として温度および空気流量によって制御される。十分に小さな酸化剤流量または酸化剤の化学量論比を使用することによって、液体の水の量を最大にし、かつ水蒸気の量を最小限に抑えることができる。その結果、カソード排気からの液体の水を、システム内で自動的に捕捉することができ、すなわち外部の凝縮器を不要とし、また液体の水を十分な量で、例えば約5Mを上回る高濃度燃料と混ぜ合わせてアノードの電気化学反応の実施に使用し、それによって燃料の濃度および貯蔵容量を最大にし、システムの全体的なサイズを最小限に抑えることができる。この水は、例えば二酸化炭素ガスとメタノール水溶液を分離するのに一般に使用されるような、既存のタイプの気液分離器28内で回収することができる。

【0042】

図1に示すDOFC/DMFCシステム10は、少なくとも1つのMEA9を備え、MEA9は、高分子電解質膜16と、膜を挟む触媒層およびガス拡散層からそれぞれが構成される一对の電極（アノード12およびカソード14）とを含む。典型的な高分子電解質材料には、パーフルオロスルホン酸基を有するフッ素化ポリマー、またはポリ（アリーレンエーテルエーテルケトン）（以降「PEEK」）などの炭化水素ポリマーがある。電解質膜は、例えば約25～約180μmのような、任意の適切な厚さとすることができる。触媒層は一般に、白金またはルテニウム系の金属、あるいはそれらの合金を含む。アノードおよびカソードは一般に、燃料をアノードに、また酸化剤をカソードに供給するための流路を有するセパレータ板で挟まれる。燃料電池スタックは、隣接するMEAの間に挟まれてMEAを互いに直列に電氣的に接続し、かつ機械的に支持する、少なくとも1つの導電性のセパレータを有する、複数のそのようなMEA9を含むことができる。

【0043】

上に示したように、ECU40は、酸化剤の流量または化学量論比を調整して、カソード排気中の液体水相を最大にし、かつ排気中の水蒸気相を最小限に抑え、それによって、水凝縮器を不要とする。ECU40は、酸化剤の流量、したがって化学量論比を、以下に示す式（4）に従って調整する。

【0044】

【数1】

$$\xi_c = \frac{0.42(\gamma+2)}{3\eta_{fuel}} \frac{p}{p_{sat}} \quad (4)$$

【0045】

式中、 ξ_c は酸化剤化学量論比であり、 γ は燃料供給源における水と燃料の比であり、 p_{sat} は電池温度に対応する飽和水蒸気圧であり、 p はカソード作動圧力であり、 η_{fuel} は、以下の式（5）で表すように、運転電流密度 I と、燃料（例えばメタノール）クロスオーバー量の電流密度等価量 I_{xover} の和との比として定義される燃料効率である。

【0046】

【数 2】

$$\eta_{fuel} = \frac{I}{I + I_{xover}} \quad (5)$$

【0047】

そのような制御された酸化剤化学量論比により、どんな運転条件下でも、DMFC内での適切な水バランス（すなわち、アノード反応に十分な水）が自動的に確保される。例えば、DMFCシステムの起動中に、電池温度が例えば20℃から60℃の運転点まで増大すると、対応する p_{sat} が初めは低く、したがって、システム内の過剰な水の蓄積、したがって液体の水による電池のフラッディングを回避するために、大きな酸化剤化学量論比（流量）を使用すべきである。電池温度が増大するにつれて、式（4）に従って、酸化剤化学量論比（例えば空気流量）が低減され得る。

10

【0048】

上記では、必要ではないが、MEA9内で電気化学反応によって生成され、気液分離器28に供給される液体（例えば水）の量が、基本的に一定であり、それによって、ポンプ24ならびに導管区分25、23''および23'''を介してアノード12の入口に戻される液体生成物の量が、基本的に一定であり、燃料容器またはカートリッジ18からの高濃度液体燃料19と適切な比で混合されて、アノード12に燃料が理想的な濃度で供給されると仮定されている。

20

【0049】

次に図2を参照すると、MEA9の様々な構成要素をより詳細に図示する、MEA9の代表的な構成の概略断面図が示されている。図示のように、カソード電極14およびアノード電極12が、運転中にアノードからカソードに水素イオンを輸送する、上述のような材料製のポリマー電解質膜16を挟んでいる。アノード電極12は、電解質膜16から順番に、電解質膜16に接する金属ベースの触媒層2_A、およびその上にあるガス拡散層（GDL）3_Aを備え、一方カソード電極14は、電解質膜16から順番に、（1）電解質膜16に接する金属ベースの触媒層2_C、（2）介在する疎水性マイクロポラス層（MPL）4_C、および（3）その上にあるガス拡散媒体（GDL）3_Cを備える。GDL3_Aおよび3_Cはそれぞれ、ガス透過性および導電性であり、カーボン粉末およびフッ素化樹脂を含む多孔質カーボン・ベースの材料と、例えばカーボンペーパー、カーボン織布またはカーボン不織布、カーボン・フェルトなどの材料で形成された支持体とからなることができる。金属ベースの触媒層2_Aおよび2_Cは、例えばPtまたはRuを含んでよい。

30

【0050】

図3に図式的に示されているとおり、DMFCなどのDOFCについて許容される燃料濃度は、カソードの空気の化学量論比に大きく依存する。図3から明らかであるとおり、DMFCの燃料リザーバまたはカートリッジに燃料（メタノール）の高濃度溶液を使用する効率的なやり方は、DMFCの所定の温度での運転において、カソードの空気の化学量論比を小さくすることである。より具体的には、燃料カートリッジ18に蓄えられる燃料の濃度を高くするためには、酸化剤の化学量論比（流量） ζ_c を、約8未満、好ましくは4未満、より好ましくは約2.5以下へ低下させることが好ましい。したがって、カソード電極は、そのような低酸化剤化学量論比（流量）で運転する際フラッディングを防止するために、カソード電極から液体生成物（例えば、水）が最も除去されやすいようにしなければならない。これは、触媒層2_CとGDM3_Cとの間に介装される疎水性のMPL4_Cが果たす。

40

【0051】

導電性のアノード・セパレータ6_Aおよびカソード・セパレータ6_Cでアノード電極12およびカソード電極14のそれぞれを高分子電解質膜16に対して機械的に固定することにより、MEA9は完成する。図示のとおり、アノード・セパレータ6_Aおよびカソード

50

・セパレータ6_Cのそれぞれは、反応剤をアノード電極およびカソード電極へ供給し、余分な反応剤ならびに電気化学反応によって形成される液状およびガス状の生成物を取り除くために、それぞれの流路7_Aおよび7_Cを備えている。最後に、MEA9には、燃料および酸化剤がアセンブリの外部へ漏れるのを防止するため、カソード電極およびアノード電極の縁周辺にガスケット5が設けられている。ガスケット5は、典型的には、Oリング、ゴムシート、あるいは弾性高分子材料および剛体高分子材料で構成された複合シートで作られる。

【0052】

低酸化剤化学量論比（流量）での運転時のフラッディングを最小限にするには、MEA9のカソード電極からの液体生成物（例えば、DMFC電池の場合の水）の適切な除去を保証するために、疎水性MPL4_Cについて望まれる特性として、

1. 十分な導電性、
 2. 撥水性ための高い疎水性、および
 3. 良好なガス透過性のための十分な多孔性
- が挙げられる。

【0053】

典型的には、MPL4_Cは、カーボンブラックおよびPTFEで形成され、約10～50 μmの層厚さおよび10～500 nmの間の平均孔サイズを有する複合材料を使用することによって、液体生成物（水）の除去に関して最適化される。カーボンブラック（例えば、Vulcan XC72R）が、複合材料に導電性および多孔質構造をもたらし、PTFEが、複合材料に高い疎水性をもたらす。

【0054】

上述のDOFC/DMFCシステムにおいて、低酸化剤化学量論比、すなわち少ない空気流量での運転を容易にし、これによって高濃度の燃料（メタノール）の使用を可能にするには、カソードのガス拡散媒体（GDM）3_Cの特性のさらなる改善が望ましく、かつ必要であると考えられる。

【0055】

カソードのガス拡散媒体（GDM）3_Cは、典型的には、基材層およびマイクロポーラス層を備えており、カーボンペーパーあるいは織布または不織布が、基材層を構成する。カソードのGDM3_Cの機能として、カソード触媒層2_Cへの酸素（O₂）の輸送経路を提供すること、電流を集めること、およびカソード電極から水を取り除いてフラッディングを防止することが挙げられる。好ましくは、基材層を構成するカーボンペーパーあるいは織布または不織布は、約70%を超える多孔度を有しており、約5～約30重量%の範囲でフッ素系ポリマーが導入されている。

【0056】

上述のように、低酸化剤（空気）化学量論比で運転するDOFC/DMFCの性能を向上させるためには、カソードのGDM3_Cの改善が必要である。そのような改善を達成するための鍵は、基材層の材料およびマイクロポーラス層の構成の選択にある。例えばポリ（テトラフルオロエチレン）主体（以下では、「PTFE主体」と称する）のマイクロポーラス層など、フッ素系ポリマー主体のマイクロポーラス層の性能を左右する大きな因子として、フッ素系ポリマーの導入量、厚さ、および多孔度が挙げられる。

【0057】

本開示によれば、カソードのGDMに使用される、優れたマイクロポーラス層を製造するためのスラリーは、導電性の粒子またはナノファイバー、例えば、Vulcan XC-72R（Vulcanは、マサチューセッツ州ビレリカのCabot Corp.の登録商標である）などのカーボン粒子、イソプロピルアルコール、Teflon溶液（Teflonは、E. I. DuPont de Nemours Co.の登録商標である）、および脱イオン水を混合することによって製造できる。このスラリーが、例えばカーボンペーパーあるいは織布または不織布などといった適切な支持材料の表面へ塗布される。フッ素系ポリマー（例えば、PTFE）の導入量、すなわちマイクロポーラス層の構成

物質の合計の乾燥重量で除算したフッ素系ポリマーの乾燥重量が、いくつかの競合する因子の間に調和をもたらし、かつ低酸化剤化学量論比において良好な性能を得るうえで、重要な因子である。具体的には、本発明者らは、カソードのGDMのマイクロポーラス層においてフッ素系ポリマーの導入量が多いと、好都合なことに、水の除去能力が向上してカソードのフラッディングが防止されるとともに、マイクロポーラス層を通じての空気/ O_2 の輸送を促進する新鮮な表面がもたらされるが、不都合なことに、電極の導電性が低くなるとともに、触媒層へ押し戻される水の量が増すことで、触媒のフラッディングの可能性が高くなることを明らかにした。他方で、フッ素系ポリマーの導入量が少なすぎると、上記列挙のカソード性能因子に悪影響が及ぶ。

【0058】

10

(導電性粒子の導入量を反映している)カソードのGDMのマイクロポーラス層の厚さが、低酸化剤化学量論比において良好な電極性能を得るうえで、もう1つの重要な因子である。例えば、マイクロポーラス層がないかまたはマイクロポーラス層が薄すぎると、カソードGDLは液体の水が蓄積しやすくなるため、マイクロポーラス層は、適切なカソード機能をもたらさない一方で、マイクロポーラス層が厚すぎると、そこを通過する空気/ O_2 の輸送抵抗を増加させる。

【0059】

したがって、約4未満であり、さらには約2.5という低さの低酸化剤化学量論比において良好な電気的性能を実現するためには、カソードGDMのマイクロポーラス層のフッ素系ポリマーの導入量および導電性粒子の導入量が、特定の範囲内になければならない。具体的には、約2.5～約4の範囲の低空気化学量論比 ζ_c において良好な電気的性能(例えば、定常状態の出力密度)を得る(あるいは、維持する)ためには、カソードGDMのマイクロポーラス層のフッ素系ポリマーの導入量(例えば、PTFEの導入量)は、約10～約60重量%の間の範囲、好ましくは約30～40重量%の範囲になければならず、カソードGDMのマイクロポーラス層の炭素粒子導入量は、約0.5～約5mg/cm²の間でなければならない。

20

【0060】

図4を参照すると、本開示に従って構成されたPTFE主体のマイクロポーラス層を有する改良されたGDMを備える改良されたカソード電極を備えているMEAを有するDMFCの定常状態の性能を示すグラフが示されている。図4から明らかであるとおおり、PTFE導入量および炭素導入量が上述の範囲内にあるマイクロポーラス層を有する改良されたカソードGDMを備えるDMFCが示す定常状態の性能は、いくつかのきわめて低い酸化剤化学量論比において、すなわち、 ζ_c が2、3、および4であるときに、きわめて良好である(すなわち、約70mW/cm²を超える定常状態の出力密度)。意義深いことには、 ζ_c が～2.5であるときの定常状態の出力性能は、より高い酸化剤化学量論比における性能と同等であり、約2.5以下の酸化剤化学量論比 ζ_c を十分に使用できることは、図3によれば、約60℃の温度において20Mのメタノール溶液で動作させることを容易にする利点がある。

30

【0061】

この例示の実施の形態においては、フッ素系ポリマーとしてPTFEが利用されているが、本開示はPTFEに限られず、例えばテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(「FEP」)、テトラフルオロエチレンーアルキルビニルエーテル共重合体(「PFA」)、ポリクロロトリフルオロエチレン(「PCTFE」)、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体(「ETFE」)、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体(「ECTFE」)、およびポリフッ化ビニリデン(「PVDF」)など、いくつかの他のフッ素系ポリマーも、本開示の原理に従って利用することが可能である。同様に、この例示の実施の形態においては、導電性粒子として炭素粒子が利用されているが、本開示は炭素粒子に限られず、例えば適切なF:C比を有する導電性のフッ化黒鉛粒子またはカーボンナノファイバーなど、別の導電性粒子も、本開示の原理に従って利用することが可能である。

40

50

【0062】

要約すると、本開示は、DOFC/DMFCシステムにおいて使用するためのカソード電極であって、低酸化剤化学量論比 ζ_c において高濃度の燃料での良好な出力密度での動作を促進する、優れたカソード電極を説明している。さらに、ここに開示した方法論/技法は、容易に入手できる材料を使用して実行可能である。

【0063】

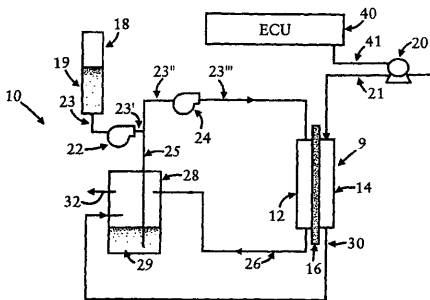
これまでの説明においては、本開示のより良好な理解を提供するために、具体的な材料、構造、反応剤、プロセスなどといった多数の具体的な詳細を示した。しかしながら、本開示は、それらの具体的に示した詳細に頼らなくても実行可能である。例えば、周知の加工材料および加工技法は、本開示を不必要に曖昧にすることがないように、詳しくは説明されていない。

【0064】

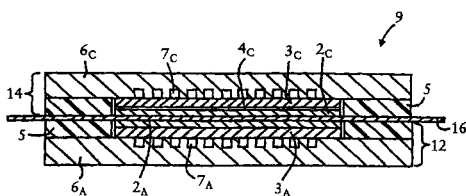
本開示では、本開示の広い用途のうち数例の他は、本開示の好ましい諸実施形態のみが示され、説明されている。本開示は、様々な他の組合せおよび環境において使用することができ、本明細書において表記される本発明の概念の範囲内にある変更および/または修正が可能であることを理解されたい。

10

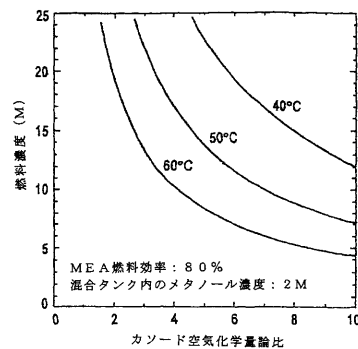
【図1】



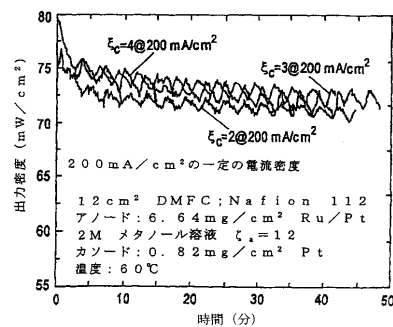
【図2】



【図3】



【図4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/025591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/86 H01M8/10		
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) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X ₂ L	US 2006/141338 A1 (WANG CHAO-YANG [US] ET AL) 29 June 2006 (2006-06-29) figure 2 paragraphs [0006] - [0009], [0014], [0038] - [0043]	1-3, 5, 7-12, 14, 16-19
X, P, L	WO 2007/081443 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]; PENN STATE RES FOUND [US]; AKIYAM) 19 July 2007 (2007-07-19) figure 2 paragraphs [0018], [0020], [0042], [0043], [0046], [0054] -/--	1-3, 5-12, 14-17
☒ 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 document 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 July 2008		Date of mailing of the international search report 10/07/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Jacquinot, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2007/025591

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/121122 A1 (REYNOLDS ROBERT A [US] ET AL) 24 June 2004 (2004-06-24) example 1 paragraphs [0050], [0051], [0055], [0066]	1-3, 6-12, 14-17
X	EP 1 289 036 A (SANYO ELECTRIC CO [JP]). 5 March 2003 (2003-03-05) figure 2 table 1 paragraphs [0001], [0037], [0042] - [0045], [0062]	1-4, 7-14, 16, 17
X	WO 02/056404 A (SHOWA DENKO KK [JP]; YOSHIDA TOMOAKI [JP]; MORITA TOSHIO [JP]) 18 July 2002 (2002-07-18) figure 6 page 21, line 33 - page 22, line 2 examples 5-7	1-3, 7, 8
X	WO 2005/124903 A (NISSAN MOTOR [JP]; ICHIKAWA SATORU; YAMAMOTO MASAHIRO; WAKI NORIHISA) 29 December 2005 (2005-12-29) EP 1775788 taken as appropriate translation; citations relate thereto & EP 1 775 788 A (NISSAN MOTOR [JP]) 18 April 2007 (2007-04-18) figure 1 paragraphs [0038] - [0041], [0047], [0065]	1-3, 6-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/025591

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006141338	A1	29-06-2006	EP 1829144 A1	05-09-2007
			WO 2006071325 A1	06-07-2006
WO 2007081443	A	19-07-2007	US 2007154777 A1	05-07-2007
US 2004121122	A1	24-06-2004	AU 2003303480 A1	22-07-2004
			BR 0317460 A	16-11-2005
			CA 2511020 A1	15-07-2004
			CN 1754277 A	29-03-2006
			EP 1573843 A2	14-09-2005
			JP 2006511429 T	06-04-2006
			KR 20050088192 A	02-09-2005
			MX PA05006597 A	22-02-2006
			WO 2004058494 A2	15-07-2004
EP 1289036	A	05-03-2003	CA 2380427 A1	06-12-2001
			FR 2809814 A1	07-12-2001
			WO 0193356 A1	06-12-2001
			JP 3594533 B2	02-12-2004
			JP 2001338655 A	07-12-2001
			US 2002146616 A1	10-10-2002
WO 02056404	A	18-07-2002	CA 2434086 A1	18-07-2002
			EP 1354366 A1	22-10-2003
WO 2005124903	A	29-12-2005	CA 2571753 A1	29-12-2005
			EP 1775788 A1	18-04-2007
			JP 2006004879 A	05-01-2006
EP 1775788	A	18-04-2007	CA 2571753 A1	29-12-2005
			JP 2006004879 A	05-01-2006
			WO 2005124903 A1	29-12-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, 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

(72)発明者 ルー, グオキアン

アメリカ合衆国 1 2 1 1 0 ニューヨーク州, レーサム, オックスフォード ドライブ 7, ア
パートメント # 1

(72)発明者 ウォン, チャンーヤン

アメリカ合衆国 1 6 8 0 3 ペンシルバニア州, ステート カレッジ, ノーザンプトン ストリ
ート 1 2 6 4

(72)発明者 秋山 崇

日本国大阪府吹田市出口町 2 1 - 1 5 - 4 0 3

Fターム(参考) 5H018 AA07 AS03 DD05 DD06 EE05 EE16 EE19 HH00 HH03 HH04

HH05

5H026 AA08 CX02 CX03 EE05 EE17 EE19 HH00 HH03 HH04 HH05

5H027 AA08 MM03