

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年7月25日 (25.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/058176 A1

(51) 国際特許分類⁷:

H01M 8/02

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/00250

(22) 国際出願日:

2002年1月16日 (16.01.2002)

(72) 発明者; および

(25) 国際出願の言語:

日本語

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 堀川 憲一 (HORIKAWA,Norikazu) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

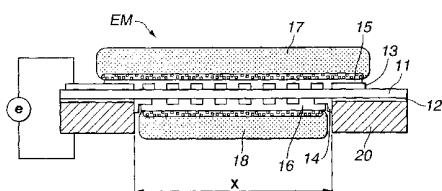
特願2001-12531 2001年1月19日 (19.01.2001) JP
特願2001-12532 2001年1月19日 (19.01.2001) JP

(74) 代理人: 小池 晃, 外(KOIKE,Akira et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE MODULE

(54) 発明の名称: 電極モジュール



(57) Abstract: A fuel cell and an electrode module constituting this fuel cell. The electrode module (EM) has an electrolyte film (11) containing a proton conductor capable of conducting protons under an unhumidifying condition and supported by a frame (20) of a predetermined shape. The fuel cell (30) comprises the electrode module (EM) and a cooling passage at least on one side of this electrode module (EM). The electrode module (EM) has a frame (20) for supporting the electrolyte film (11), a porous fuel permeable material film (17) carrying a catalyst, and a porous oxygen permeable material film (18) carrying a catalyst layer and hydrophobic substance grains.

This fuel cell can be operated in a dry environment over a wide range of operating temperature without humidifying the fuel gas. Scalable cells from small-capacity ones to large-capacity ones can be constituted of the same module.

(57) 要約:

本発明は、燃料電池及びこの燃料電池を構成する電極モジュールである。電極モジュールEMは、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜(11)を所定形状の枠体(20)で支持したものである。燃料電池(30)は、電極モジュールEMと、この電極モジュールEMの少なくとも片側に冷却用の通路を備える。電極モジュールEMは、電解質膜(11)を支持する枠体(20)と、触媒を担持させたポーラスな燃料透過材料膜(17)と、触媒層と疎水性物質粒を担持させたポーラスな酸素透過材料膜(18)とから構成される。この燃料電池は、燃料ガスを加湿することなく、ドライな環境や広い動作温度条件で運転可能で、且つ同一モジュールで、小さな容量から大容量の電池までスケーラブルな電池を構成できる。

WO 02/058176 A1



(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

明細書

電極モジュール

技術分野

本発明は、電極モジュール及び燃料電池並びに電池スタックに係り、特に小さな容量の電池から大容量のものまで、スケーラブルな電池を実現可能な電極モジュール及び燃料電池並びに電池スタックに関する。

背景技術

一般に、燃料電池は、セルを複数接続してスタックとし、これに加湿手段を設けて構成している。セルを構成する電極アセンブリ（MEA）と称される電極モジュール101は、図1で示すように、電解質膜102の燃料側につけられたPt等の触媒層103、Pt等の触媒粒を接合面に担持させたポーラスな炭素纖維シート等の燃料104及び電解質膜102の酸素側（空気側）につけられたPt等の触媒層105とポリテトラフルオロエチレン等の疎水性物質粒を接合面に担持させたポーラスで疎水効果を有する炭素纖維シート等の酸素透過材料膜106より構成される。

そして、電解質膜102には、パーカルオロスルホン酸樹脂〔例えばナフィオン（商標：デュポン社）〕等のイオン交換膜を用いて、水分子の搬送作用でカソード側にプロトンを移送していた。

しかし、電解質膜102にパーカルオロスルホン酸樹脂を用いた場合には、パーカルオロスルホン酸樹脂の動作温度の限界が上限80度程度であること、水を介在する必要があること等の制約があった。このため、燃料ガス及び酸素（空気）は、加湿する必要があり、また燃料電池の運転時には、化学反応により生成水が生じるため、電池として機能させるためには膜の水分管理、燃料ガスの流量の最適化や水のコントロール等の煩雑な管理が必要であった。

燃料電池を用いて発電するためには、燃料電池本体に安定的に燃料ガスを供給するための補助器が必要となっている。例えば、図示しないが、水蒸気を発生させるための水蒸気発生器や、燃料ガスを加湿するための加湿器等が必要である。また、平板型セル構造を有する燃料電池であれば、電池本体に燃料ガスの流れをコントロールし、生成水やガスからの析出水を排除するための圧力差を生じさせる溝形状を有するセパレータ 110, 111, 112 が必要であり、燃料電池のコストの低減という点において問題があった。なお、セパレータ 110 とセパレータ 112との間には、水透過膜 113 が介在される。

発明の開示

本発明の目的は、同一モジュールで、小さな容量から大容量の電池までスケーラブルな電池を実現できる電極モジュール及び燃料電池並びに電池スタックを提供することにある。

本発明の他の目的は、燃料ガスを加湿することなく、ドライな環境や広い動作温度条件で運転可能な電極モジュール及び燃料電池並びに電池スタックを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、大量生産プロセスに好適で、大幅なコスト低減を図ることのできる電極モジュール及び燃料電池並びに電池スタックを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、電極モジュールに無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を用いて、特性や性能が最適化され、水分(水) やガスの精密なコントロールを不要とする燃料電池を提供することにある。

上述したような目的を達成するために提案される本発明に係る電極モジュールによれば、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を枠体で支持した。このように、枠体で電解質膜を保持しているので、薄い膜の取り扱いが容易となる。薄い膜に対し他の膜を積層するときに、膜の取り扱いが容易となる。枠体を他の部材への取付接着面とすることにより、燃料側と酸素側の分離及びシールが確実となる。

このとき、プロトン伝導体は、炭素を主成分とする炭素質材料を母体としてプロトン解離性の基を導入して構成するものである。ここで「プロトン（H⁺）の解離」とは、「電離によりプロトンが（官能基から）離れること」を意味し、「プロトン解離性の基」とは、「プロトンが電離により離脱し得る官能基」を意味する。この炭素を主成分とする炭素質材料を母体としてプロトン解離性の基を導入して構成するために、従来公知のパーカルオロスルホン酸樹脂等のイオン交換膜と異なり、外部からの水分の補給をする必要はなくシステムを簡略にできる。プロトンの伝送に水を介在させないで済むため、ドライな環境で、幅広い温度範囲で使用が可能であり、上記のような所望形状の枠体を利用することにより、各種形状の電気機器の形状に十分対応可能となる。前記炭素質材料は、フラーレン分子であると好適である。また、電解質膜は結合剤を含んで形成するようにしてもよい。

枠体には電極膜とのコンタクト部を形成するとよい。このようにコンタクト部を形成することにより、所定位置での導通を確保することが可能となる。枠体が導電体から構成され、枠体と他の電気接続部材とが電気的に接続されるように構成するとよい。このように構成すると、枠体自体が導通可能となるために、枠体の所望位置で導通を確保することが可能となる。

枠体が絶縁体から構成されている場合、枠体が外部部材との電気的接触をとるために部分を電極用金属層の一部として設けるように構成すると好適である。このように構成すると、枠体自体が絶縁体であるため、電解質膜と枠体との間の絶縁を図る必要がなくなる。

さらに、枠体は、複合材料から形成することが可能であり、この複合材料は、少なくともガラス材とエポキシ樹脂とを含んで構成されると好適である。このように複合材料で構成すると、枠体の軽量化と強度維持を十分に図ることが可能となる。複合材料に使用する材料を選択することにより、枠体に対して他部品との接着、シール機能などを持たせることができるとなる。

電解質膜には電極膜と触媒層がスパッタリング、メッキ、ペースト塗布のいずれかを少なくとも含む膜成形プロセスにより形成すると好適である。電解質膜が枠体により保持されており、且つプロトン伝導体は、フラーレン分子を母体とし

てプロトン解離性の基を備えて構成しているので、直接電解質膜に対して、スパッタリング、メッキ、ペースト塗布等の膜成形技術を用いることが可能となり、複数層の成膜が容易となる。

さらに、電極膜と触媒層は、交互に積み重ねて少なくとも二層以上の多層膜として構成することもできる。

上述したような目的を達成するために提案される本発明に係る電極モジュールは、電解質膜を支持する枠体と、触媒を担持させたポーラスな燃料透過材料膜と、触媒層と疎水性物質粒を担持させたポーラスな酸素透過材料膜とを備え、燃料透過材料膜と酸素透過材料膜の少なくとも一方の膜が、枠体の枠内寸法に対し膜の張られる側は大きく反対側は小さくした。

このように電極モジュールを形成すると、枠内に一方の膜が位置することになり、枠内に位置する膜には、直接接触しないように形成することが可能となる。

また、本発明に係る燃料電池は、電解質膜を支持する枠体と、触媒を担持させたポーラスな燃料透過材料膜と、触媒層と疎水性物質粒を担持させたポーラスな酸素透過材料膜と、を備えた電極モジュールと、該電極モジュールの少なくとも片側に冷却水の通路を備えてなる。

より詳しくは、本発明に係る燃料電池は、電解質膜を支持する枠体と、電解質膜の両側に設けられた電極用の金属層と触媒層と、触媒を担持させたポーラスな燃料透過材料膜と、触媒層と疎水性物質粒を担持させたポーラスな酸素透過材料膜とを備えた電極モジュールと、電極モジュールの少なくとも片側に形成された冷却水の通路とを備える。

このように燃料電池を形成すると、電極モジュールの外側から冷却することが可能となり、電極モジュールの過熱を防止することが可能となる。

この燃料電池において、電極モジュールは、燃料透過材料膜と酸素透過材料膜の少なくとも一方の膜が、枠体の枠内寸法に対し膜の張られる側は大きく反対側は小さくすると好適である。このように燃料電池を形成すると、枠体内に一方の膜が位置することになり、この枠体内に位置することになる膜とは直接接触しないように形成することが可能となる。

さらに、本発明に係る電池スタックは、本発明に係るいずれかの燃料電池を複

数層重ね合わせ、筐体内に配置して、与圧プレートを介して前記電解質膜を支持する枠体の部分で圧力をかけて固定されたものである。

このように電池スタックを形成すると、スタックを圧着するときに、枠体の部分で圧力を受けることが可能となるため、膜自体に圧力が加わるのを防止することが可能となる。

さらにまた、本発明に係る電池スタックは、本発明に係るいずれかの燃料電池を複数層重ね合わせ、各燃料電池の間に冷却水の通路を形成して筐体内に配置し、与圧プレートを介して前記電解質膜を支持する枠体の部分で圧力をかけて固定したものである。

このように電池スタックを形成することにより、前記した燃料電池内の冷却に加えて、100℃前後になる反応温度による過熱を燃料電池間の冷却を加えることにより、燃料電池の外周側から水冷することができる。

以上のように構成された本発明に係る電極モジュール、燃料電池、電池スタックによれば、同一モジュールを使って小さな容量の電池から、大容量のものまでスケーラブルな電池を実現することが可能となる。この電極モジュールは、生成水や熱の分散、電気的接続や冷却などを最適化する寸法構造とすることが可能であり、大量生産プロセスに向いており、大幅なコスト低減が期待できる。

すなわち、本発明に係る電極モジュール、燃料電池、電池スタックによれば、水分コントロールが簡単にであり、電解質膜の強度を維持できるものであり、また100度で運転するように構成すれば、水分を蒸発させることができる。さらに、形状が安定しているため、加工が容易である。その上、メッキ、塗布、膜としてフィルムで扱えるように構成できる。また電解質膜の表面自体に表面処理加工ができる。そこでは、スパッタリング、微細加工、半導体、エッチング加工等が可能である。

さらにまた、上述したような目的を達成するために提案される本発明に係る燃料電池は、空気供給可能な空気側プレートと、空気側プレートに気密性を有して取り付けられ酸素と接触する面を備えた少なくとも一つの電極モジュールと、電極モジュールの酸素と接触する面と反対側の面に設けられた燃料側と接触する面を密閉する密閉プレートと、密閉プレートと電極モジュールの燃料側と接触する

面との間に燃料ガスを注入する注入口を設けてなるセルを備える。

また、本発明に係る燃料電池は、空気供給可能な空気側プレートと、空気側プレートに気密性を有して取り付けられ酸素と接触する面を備えた少なくとも一つの電極モジュールと、酸素と接触する面と反対側の面に設けられた燃料側と接触する面とからなる構成部材を備え、構成部材の燃料側と接触する面を互いにスペーサを介して対向させ、これら対向面に燃料ガスを供給してなるセルを備える。

さらにまた、本発明に係る燃料電池は、空気供給可能な空気側プレートと、空気側プレートに気密性を有して取り付けられ酸素と接触する面を備えた少なくとも一つの電極モジュールと、酸素と接触する面と反対側の面に設けられた燃料側と接触する面とからなる複数の構成部材を備え、複数の構成部材の燃料側と接触する面を互いに所定間隔で配設されたスペーサを介して対向させて複数列形成し、これら対向面に燃料ガスを供給してなるセルを備えたる。

このような構成を備える本発明に係る燃料電池は、量産性の高い同一モジュールで種々な容量の電池を構造でき、電池コストの低減を図ることのできる。

また、空気側プレートと、電極モジュールと、密閉プレートとは、それぞれ所望形状をしており、少なくとも空気側プレート、電極モジュール、密閉プレートが外形形状を概略同じとすることもできる。

このように構成すると、所定の電気機器、例えばテレビジョン受像機、ビデオテープレコーダ、携帯カメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯型や据置型を含むパーソナルコンピュータ、ファクシミリ、携帯電話を含む情報端末、プリンタ、ナビゲーションシステム、その他のOA機器、照明装置、家庭用電気機器等の形状に合わせて、最適な形状の燃料電池を提供することが可能となる。

電極モジュールが複数ある場合の複数電極モジュール間の電気的接続は、電極モジュールが張りつけられる空気側プレートの面に設けられた接続用パターンにより成され、電極モジュールを構成する電極膜の一部を前記接続用パターンに接触させ、フレームとは反対面に接触するコンタクト機能を備えた支持体を介し、別の電極モジュールの接続用パターンに接触させることによって接続を確保すると好適である。これにより、セルをできるだけ薄くし接続の確保することが可能

となる。

また、電極モジュールの両側位置には、燃料ガス及び空気の通路を備えたセパレータが配設するようになると、好適である。これにより、電極モジュール側へ効率よく燃料ガスや空気を供給することが可能となる。

各プレートのうち少なくとも一つはフレキシブルシートで構成してもよい。フレキシブルシートで形成することにより、ある程度の変形荷重に対して耐えうるものとなり、フレキシブルシート側で位置合わせや、組み付け誤差等を吸収することが可能となる。

また、電極モジュールは、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を枠体で支持して構成するとよい。このプロトン伝導体は、炭素を主成分とする炭素質材料を母体としてプロトン解離性の基を導入して構成される。ここで「プロトン（H⁺）の解離」とは、「電離によりプロトンが（官能基から）離れること」を意味し、「プロトン解離性の基」とは、「プロトンが電離により離脱し得る官能基」を意味する。なお、炭素質材料は、フラーレン分子であるとよく、電解質膜は結合剤を含んだものでもよい。そして結合剤を用いると、結合剤によって結着され、強度の十分なプロトン伝導体を形成できる。

このように、この炭素を主成分とする炭素質材料を母体としてプロトン解離性の基を導入して構成するために、従来公知のパーカルオロスルホン酸樹脂等のイオン交換膜と異なり、外部からの水分の補給をする必要はなくシステムを簡略にできる。プロトンの伝送に水を介在させないで済むため、ドライな環境で、幅広い温度範囲で使用が可能であり、セパレータを簡素化させることが可能となる。また、枠体には前記電極膜とのコンタクト部が形成されているとよい。このように構成することにより、電気的接続が容易となる。

また、上述したような目的を達成するために提案される本発明に係る燃料電池は、空気供給可能な空気側プレートと、空気側プレートに気密性を有して取り付けられ酸素と接触する面を備えた少なくとも一つの電極モジュールと、酸素と接触する面と反対側の面に設けられた燃料側と接触する面とからなる複数の構成部材を備え、複数の構成部材の燃料側と接触する面を互いに所定間隔で配設されたスペーサを介して対向させて複数列を形成し、これら対向面に燃料ガスを加圧し

て供給し、空気側との気圧差が生じるように構成してなるセルを備える。

このように構成することにより、複層で連続したセルの配設が容易となり、小さな容量から大きな容量まで、スケールの異なる燃料電池を提供することが可能となる。しかも、空気側プレートと、電極モジュールとは、それぞれ所望形状をしており、少なくとも空気側プレート、電極モジュールが外形形状を概略同じとすることにより、電気機器に合わせた燃料電池を提供することが可能となる。

さらに、加圧された燃料ガスの供給は、圧力を一定に調節し、燃料ガスの消費による減圧を補うように供給量を制御するように構成することにより、燃料ガスの使用が進むに連れて、ガス圧が変化しないように構成することが可能となり、出力を一定に保持することが可能となる。

本発明のさらに他の目的、本発明によって得られる具体的な利点は、以下に説明される実施例の説明から一層明らかにされるであろう。

図面の簡単な説明

図1は、従来の固体高分子型燃料電池の構造を模式的に示す図である。

図2は、本発明の一実施例を示す燃料電池の断面図である。

図3は、電極モジュールの外観を示す斜視図である。

図4A及び図4Bは、フラーレン分子を母体としてプロトン解離性の基を備えた一例としてのポリ水酸化フラーレンの構造図である。

図5A、図5B及び図5Cは、フラーレン分子を母体としてプロトン解離性の基を備えた一例を示す模式図である。

図6は、炭素クラスターの例を示す説明図である。

図7は、開放端を有する炭素クラスターの例を示す説明図である。

図8は、ダイヤモンド構造を持つ炭素クラスターの例を示す説明図である。

図9は、各種のクラスターが結合した炭素クラスターの例を示す説明図である。

図10は、自己加湿型電解質膜の構成を説明する図である。

図11は、本発明に係る電極モジュールの他の例の外観を示す斜視図である。

図12は、図3に示した電極モジュールの底面図である。

図13は、図11に示した電極モジュールの底面図である。

図14は、本発明に係る燃料電池の他の例を示す断面図である。

図15は、本発明に係る燃料電池のさらに他の例を示す断面図である。

図16は、本発明に係る燃料電池の一例を示す平面図である。

図17は、本発明に係る燃料電池の概略断面図である。

図18は、本発明に係るスタックの平面図である。

図19は、本発明に係るスタックの一例を示す概略断面図である。

図20は、本発明に係る燃料電池の他の例を示す分解斜視図である。

図21は、図20に示す燃料電池の変形例を示す空気側プレートの裏側をシルフレームから見た底面図である。

図22は、本発明に係る燃料電池のさらに他の例を示す側面図である。

図23は、電極モジュール間の電気的接続の状態を示す断面図である。

図24は、セルの構成例を示す断面図である。

図25は、セルの他の構成例を示す断面図である。

図26は、セルのさらに他の構成例を示す断面図である。

図27は、セパレータを配した燃料電池のさらに他の例を示す概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の一実施の態様を図面に基づいて説明する。

まず、本発明が適用された燃料電池の電極モジュールEMを説明する。

電極モジュールEMは、図2に示すように、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜11を所定形状の枠体20で支持したものである。

本例のプロトン伝導体は、炭素を主成分とする炭素質材料を母体としてプロトン解離性の基を導入して構成される。例えば炭素質材料は、フラーレン分子が好適である。また電解質膜は結合剤を含むように構成することもできる。

次に、枠体20について、さらに説明する。枠体20は、図2に示すように、

導電体により形成され、上下の両面に金属層13，14とのコンタクト部が形成されている。枠体20は、他の電気接続部材と電気的に接続されている。

枠体20は、絶縁体により形成するようにしてもよい。この場合、枠体20は、電解質膜11の一方の面側に設けられる電極用金属層14の一部を外部部材との電気的な接触を図るための部分として構成する。

枠体20は、複合材料から形成することができる。この複合材料は、少なくともガラス材とエポキシ樹脂とを含んで構成すると好適である。

電解質膜11の両面には、金属層13，14と触媒層15，16がスパッタリング、メッキ、ペースト塗布のいずれかを少なくとも含む膜成形プロセスにより形成することが可能である。

金属層13，14と触媒層15，16は、交互に積み重ねて少なくとも二層以上の多層膜として構成することができる。

本発明に係る電極モジュールEMは、図2に示すように、電解質膜11を支持する枠体20と、触媒を担持させたポーラスな燃料透過材料膜17と、触媒層と疎水性物質粒を担持させたポーラスな酸素透過材料膜18とを備える。燃料透過材料膜17と酸素透過材料膜18の少なくとも一方の膜は、枠体20の枠内寸法Xに対し膜の張られる側を大きく、反対側を小さく形成されている。このとき電解質膜11の両側に、電極用の金属層13，14と、水素ガスをプロトンに解離させ、そのプロトンの透過をより確実に確保するこが可能となると考えられる触媒層15，16を付加させてもよい。

本発明の燃料電池30は、後述する図18及び図19に示すように、電極モジュールEMと、この電極モジュールEMの少なくとも片側に冷却用の通路を備えて構成される。電極モジュールEMは、電解質膜11を支持する枠体20と、触媒を担持させたポーラスな燃料透過材料膜17と、触媒層と疎水性物質粒を担持させたポーラスな酸素透過材料膜18とから構成される。そして、冷却用セパレータ63とスペーサ62により冷却用の通路64が形成される。

このとき、電極モジュールEMは、燃料透過材料膜17と酸素透過材料膜18の少なくとも一方の膜が、前記枠体20の枠内寸法Xに対し膜の張られる側は大きく反対側は小さくしている。

また、電池スタック 50 は、上記各燃料電池 30 を複数層重ね合わせ、筐体 51 内に配置して、与圧プレート 54 を介して、電解質膜 11 を支持する枠体 20 の部分で圧力をかけて固定して形成する。

さらに、電池スタック 50 は上記各燃料電池 30 を複数層重ね合わせ、各燃料電池 30 の間に冷却水の通路を形成して筐体 51 内に配置し、与圧プレート 54 を介して前記電解質膜 11 を支持する枠体 20 の部分で圧力をかけて固定して構成する。

実施例

以下、本発明のさらに具体的な実施例を図面に基づいて説明する。なお、以下に説明する部材、配置等は本発明を限定するものではなく、本発明の趣旨の範囲内で種々改変することができるものである。

前述したように、本例の燃料電池の電極モジュール EM は、図 2 及び図 3 に示すように、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜 11 を所定形状の枠体 20 で支持したものである。本例のプロトン伝導体は、炭素を主成分とする炭素質材料を母体としてプロトン解離性の基を導入して構成される。例えば炭素質材料は、フラーレン分子であるとよく、また電解質膜は結合剤を含んだものでもよい。

プロトン伝導体として、ポリ水酸化フラーレン C₆₀(OH)₁₂ は、図 4 A、図 4 B に示すように、フラーレンに複数の水酸基を付加した構造を持ったものの総称であり、通称「フラレノール (Fullerenol)」と呼ばれている。当然のことながら、フラレノールは 1992 年に Chiang らによって最初に合成例が報告された (Chiang, L. Y. ; Swirczewski, J. W. ; Hsu, C. S. ; Chowdhury, S. K. ; Cameron, S. ; Creegan, K. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 1791)。以来、一定量以上の水酸基を導入したフラレノールは、特に水溶性である特徴が注目され、主にバイオ関連の技術分野で研究されてきた。

フラレノールは、図 5 A で概略図示するように凝集体とし、近接し合ったフラレノール分子（図中、○はフラーレン分子を示す。）の水酸基同士に相互作用が生じるようにする。この凝集体はマクロな集合体として高いプロトン伝導特性（換言すれば、フラレノール分子のフェノール性水酸基からの H+ の解離性）を

発揮する。

プロトン伝導体は、上記フラレノール以外に、たとえば複数の $-OSO_3H$ 基をもつフラーレンの凝集体をプロトン伝導体として用いるものでもよい。 OH 基が OSO_3H 基と置き換わった図5Bに示すようなポリ水酸化フラーレン、すなわち硫酸水素エステル化フラレノールは、やはりChiangらによって1994年に報告されている(Chiang, L. Y. ; Wang, L. Y. ; Swirczewski, J. W. ; Soled, S. ; Cameron, S. J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)。硫酸水素エステル化されたフラーレンには、一つの分子内に OSO_3H 基のみを含むものもあるし、あるいはこの基と水酸基をそれぞれ複数、もたせたものでもよい。

上述したフラーレン誘導体を多数凝集させた時、それがバルクとして示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の水酸基や OSO_3H 基に由来するプロトンが移動に直接関わるため、雰囲気から水蒸気分子などを起源とする水素、プロトンを取り込む必要はなく、また、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気に対する制約はない。また、これらの誘導体分子の基体となっているフラーレンは、特に求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高い OSO_3H 基のみならず、水酸基等においても水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられる。

また、一つのフラーレン分子中にかなり多くの水酸基および OSO_3H 基等を導入することができるため、伝導の関与するプロトンの伝導体体積あたりの数密度が非常に多くなる。

本例のプロトン伝導体は、その殆どが、フラーレンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また汚染物質も含まれていない。フラーレンの製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的にみてフラーレンは他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられる。

さらに、プロトン解離性の基は、前述した水酸基や OSO_3H 基に限定する必要はない。即ち、この解離性の基は、式 $-XH$ で表され、Xは2価の結合手段を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。さらには、この基は、式 $-OH$ 又は $-YOH$ で表わされ、Yは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。

具体的には、プロトン解離性の基としては、前記-OH、-OSO₃H以外に-COOH、-SO₃H、-OP(OH)₂のいずれかが好ましい。

さらに、本例では、フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン解離性の基とともに、電子吸引基、たとえば、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシル基、ニトリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子（フッ素、塩素など）などが導入されていることが好ましい。図5Cに、-OHの外にZを導入したフラーレン分子を示す。このZは、具体的には、-NO₂、-CN、-F、-Cl、-COOR、-CHO、-COR、-CF₃、-SO₃CF₃などである。ここで、Rはアルキル基を表わす。このように電子吸引基が併存していると、その電子吸引効果のために、上記プロトン解離性の基からプロトンが解離し易くなる。

但し、フラーレン分子に導入するプロトンを解離し得る基の数は、フラーレン分子を構成する炭素数の範囲内で任意でよいが、望ましくは5個以上とするのがよい。なお、フラーレンのπ電子性を残し、有効な電子吸引性を出すためには、上記基の数は、フラーレンを構成する炭素数の半分以下が好ましい。

プロトン伝導体用いるフラーレン誘導体を合成するには、フラーレン分子の粉末に対し、たとえば酸処理や加水分解等の公知の処理を適宜組み合わせて施すことにより、フラーレン分子の構成炭素原子に所望のプロトン解離性の基を導入すればよい。

より具体的に述べるならば、ポリ水酸化フラーレンの合成は、文献(Chiang, L. Y. ; Wang, L. Y. ; Swirczewski, J. W. ; Soled, S. ; Cameron, S. J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)を参考にしておこなった。C₇Oを約15%含むC₆O/C₇Oフラー倫混合物の粉末2gを発煙硫酸30ml中に投じ、窒素雰囲気中で60°Cに保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈澱物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄したあと、40°Cにて減圧中で乾燥させた。さらに、この乾燥物を60mlのイオン交換水中に入れ、85°Cで窒素によるバブリングを行なながら10時間攪拌した。反応生成物は遠心分離によって沈澱物を分離し、この沈澱物をさらに純水で数回洗浄し、遠心分離を繰り返した後に、40°Cで減圧乾

燥した。このようにして得られた茶色の粉末のFT-IR測定を行ったところ、上記文献に示されているC₆O(OH)₁₂のIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレンと確認された。

またポリ水酸化フラーレン凝集ペレットの製造は、次に、このポリ水酸化フラーレンの粉末90mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7トン/cm²であった。その結果、このポリ水酸化フラーレンの粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約300ミクロンである。

ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル（全エステル化）の合成も、同様に前記の文献を参考にしておこなった。ポリ水酸化フラーレンの粉末1mgを60mLの発煙硫酸中に投下し、室温にて窒素雰囲気下で3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈澱物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2：1混合液で2回洗浄した後、40°Cにて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、前記文献中に示されている、全ての水酸基が硫酸水素エステル化されたもののIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であると確認できた。

また、ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレットの製造は、ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルの粉末70mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7トン/cm²であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンである。

さらに、ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル（部分エステル化）の合成は、C₇Oを約15%含むC₆O/C₇Oフラーレン混合物の粉末2gを発煙硫酸30mL中に投じ、窒素の雰囲気中にて、60°Cに保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やしたジエチルエーテル中に少しずつ投下した。ただし、この場合のジエチルエーテルは脱水処理を行っていないものを用いた。得

られた沈澱物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2：1混合液で2回洗浄した後、40°Cにて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、前記文献に示されている、部分的に水酸基とOSO₃H基を含むフラーレン誘導体のIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であると、確認できた。

さらにまた、ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレットの製造は、一部が硫酸水素エステル化されたポリ水酸化フラーレンの粉末80mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7トン/cm²であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンであった。

なお、上記の例では、プロトン伝導体の膜としては、ポリ水酸化フラーレンでできた膜を用いたが、プロトン伝導体の膜はこれに限定されるものではない。ポリ水酸化フラーレンは、フラーレン分子を母体とし、その構成炭素原子に水酸基を導入したものであるが、母体としてはフラーレン分子に限らず炭素を主成分とする炭素質材料であればよい。

この炭素質材料には、炭素原子が、炭素-炭素間結合の種類を問わず、数個から数百個結合して形成されている集合体である炭素クラスターや、チューブ状炭素質（通称カーボンナノチューブ）が含まれてよい。

前者の炭素クラスターには、図6で示されるような、炭素原子が多数個集合してなる、球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスターがある。また、図7で示されるような、それらの炭素クラスターの球構造の一部が欠損し、構造中に開放端を有する炭素クラスター、図8で示すような、大部分の炭素原子がSP₃結合したダイヤモンド構造を持つ炭素クラスター、さらには図9で示すような、これらのクラスターどうしが種々に結合した炭素クラスターが含まれていてよい。

この種の母体に導入する基としては、水酸基に限らず、-XH、より好ましくは-YOHで表されるプロトン解離性の基であればよい。ここでX及びYは2価

の結合手を有する任意の原子若しくは原子団であり、Hは水素原子、Oは酸素原子である。具体的には、前記-OH以外に、硫酸水素エステル基-O-SO₃H、カルボキシル基-COOH、他に-SO₃H、-OP(OH)₂のいずれかであることが好ましい。

ここで、前記プロトン伝導体として、前記フラーレン誘導体を用いた場合、このプロトン伝導体が実質的にフラーレン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着されていることが好ましい。そしてフラーレン誘導体を加圧成形して得られる膜状の前記フラーレン誘導体のみから電解質膜を形成したり、結合剤によって結着されているフラーレン誘導体をプロトン伝導体として用いてもよい。このように結合剤を用いると、結合剤によって結着され、強度の十分なプロトン伝導体を形成できる。

ここで、結合剤として使用可能な高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマーの1種又は2種以上が用いられ、そのプロトン伝導体中の配合量は、通常、40重量%以下に抑える。40重量%を越えると、水素イオンの伝導性を低下させるおそれがあるからである。

このような構成のプロトン伝導体も、前記フラーレン誘導体をプロトン伝導体として含有するので、前記した実質的にフラーレン誘導体のみからなるプロトン伝導体と同様の水素イオン伝導性を発揮することができる。

しかも、フラーレン誘導体単独の場合と違って高分子材料に由来する成膜性が付与されており、フラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、強度が大きく、かつガス透過防止能を有する柔軟なイオン伝導性薄膜（厚みは通常300μm以下）として用いることができる。

なお、前記高分子材料としては、水素イオンの伝導性をできるだけ阻害（フラーレン誘導体との反応による）せず、成膜性を有するものなら、特に限定はしない。通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有するものが用いられる。その具体例を挙げると、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールなどがあり、これらは次に述べる理由からも、好ましい高分子材料である。

まず、ポリフルオロエチレンが好ましいのは、他の高分子材料に比べ、少量の

配合量で強度のより大きな薄膜を容易に成膜できるからである。この場合の配合量は、3重量%以下、好ましくは0.5～1.5重量%と少量ですみ、薄膜の厚みは通常、100μmから1μmまでと薄くできる。

また、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールが好ましいのは、より優れたガス透過防止能を有するイオン伝導性薄膜が得られるからである。この場合の配合量は5～40重量%の範囲とするのがよい。

ポリフルオロエチレンにせよ、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールにせよ、それらの配合量が上述したそれぞれの範囲の下限値を下回ると、成膜に悪影響を及ぼすことがある。

本発明に用いる各フラーレン誘導体が結合剤によって結着されてなるプロトン伝導体の薄膜を得るには、加圧形成や押出し成形を始め、公知の成膜法を用いればよい。

さらに、プロトン伝導体は、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル系共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンオキサイド、ポリフェニレンオキサイド、パーフルオロスルホン酸系樹脂及びこれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂と、フラーレン誘導体とを含有して形成することも可能である。

この場合、前記樹脂の含有量は、50重量%以下が好ましく、この含有量が50重量%を越えると、プロトンの伝導性を低下させる恐れがあるからである。

上述のようにプロトン伝導体が、前記樹脂を含有するように構成すると、成形性を有し、より強度の高い薄膜化を実現することが可能となる。従って、膜強度及びガス透過防止能に優れ、かつ耐酸性及び耐熱性等の良好な薄膜として用いることができる。

ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニル系共重合体は、耐酸性に優れており、また耐熱性も良好であり、望ましい樹脂である。ここで、塩化ビニル系共重合体は、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体及び塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体など、塩化ビニルと共に重合性モノマーとの共重合体である。

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキサイド及びポリフェニレンオキサイドは、耐酸性の良好な樹脂である。

ポリカーボネートは透明性の非結晶樹脂であり、耐熱性及び低温特性に優れており、広い温度範囲における使用に耐えられる。また、耐衝撃性にも優れている。

パーフルオロスルホン酸系樹脂は、耐酸性及び耐熱性に優れ、また耐候性の良好な樹脂なので、過酷な温度や長期にわたる光線曝露下でも、その特性に大きな変化はもたらさない。

このようにプロトン伝導体に前記樹脂を含有させると、プロトン（H⁺）の解離によって、プロトン伝導体の酸性度が著しく大きくなつた場合においても、酸化劣化し難く、耐久性に優れており、プロトン伝導性薄膜として好適に用いることができ、さらには常温を含む広い温度域にわたって高伝導性を発揮することが可能である。

また、プロトン伝導体は、ゾルゲル法により作成したプロトン（水素イオン）の高伝導性ガラスであつてもよい。この高伝導性ガラスは、例えば、リン酸ーケイ酸塩（P₂O₅—SiO₂）系ガラスであり、金属アルコキシド原料を加水分解し、ゲルを作製、500—800度Cで加熱しガラスとして作成できる。このガラスには2ナノメートル程度の微細孔があり、そこに水分が吸着され、プロトンの移動が促進されるものである。

さらに、プロトン伝導体は、有機無機ハイブリッドイオン交換膜であつてもよい。これは、ポリエチレンオキサイド（PEO）やポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリテトラメチレンオキサイド（PTMO）などシリカが分子レベルで結合した複合膜であり、モノドテシルfosfate（MDP）や1、2-タンクストリン酸（PWA）などをプロトン伝導性供与剤としてドープしたものである。

また、プロトン伝導体は、自己加湿型電解質膜であつてもよい。この膜は、例えば図10で示すように、膜中に極微量の白金超微粒子触媒と酸化物、例えばTiO₂やSiO₂等の超微粒端子を高分散させている。クロスオーバーしてくる水素と酸素を逆用して白金触媒上で水を生成させ、その生成水を酸化物超微粒子に吸着保水せることにより、膜を内部から加湿して含水率を高く保つものである。そして、粒径1～2nm極微量の白金超微粒子（0.09mg/cm²）と粒径5nmのTiO₂超微粒子（乾燥Na₂SiO₃重量の3%）を高分散したPt-Ti

O₂分散膜を電解質に用いると、完全に外部無加湿の状態でも、きわめて安定で高性能（0.4～0.6Vで約0.6W/cm²）な電池運転が可能になる。

上述のいずれの変形例によっても、プロトンの伝導に加湿が不要であり、本発明における効果には変わりはない。

以上のように、電解質膜として、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜11を使用すると、水素ガスの加湿が不要であり、加湿器を設ける必要がなく、加湿器のための設置スペースを設けることがないため、セパレータを複雑な形状とする必要がなく、燃料電池をコンパクトな構成とすることが可能である。

上述したプロトン伝導体を含む電解質膜を用いた燃料電池の電極モジュールEMについて、より具体的に説明する。

本例の燃料電池の電極モジュールEMは、図2に示すように、電解質膜11と、この電解質膜11を支持する枠体20とを備えている。本例では、説明の便宜上、上方側を燃料側とし、下側を酸素側とするが、酸素側と燃料側とは構成を逆にすることも可能である。

枠体20は、図3に示すようなドーナツ状の枠体、又は図11に示すような矩形状の枠体、その他の形状の枠体、例えば多角形状や、自由外形形状で構成することができる。このように枠体20の形状については、燃料電池の電極モジュールEMを適用する電気機器（不図示）に合わせた形状を適宜選択できることによって、所定の電気機器、例えば、テレビジョン受像機、ビデオテープレコーダ、携帯型ビデオカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯型や据置型を含むパーソナルコンピュータ、ファクシミリ、携帯電話を含む情報端末、プリンタ、ナビゲーションシステム、その他のOA機器、照明装置、家庭用電気機器等の形状により適合したものとすることができます。枠体20の厚さは、本例では0.2～0.3mmのものを用いているが、これに限らず、より薄い方が好みしい。

枠体20の材質は、金属材料、複合材料、積層材料等を用いることができる。金属材料としては非鉄金属であるアルミニウム、鉄系金属、各種合金材料からなるものを用いることができる。

複合材料としては、ガラス材料とエポキシ樹脂とからなるもの、合成樹脂と各種金属粉末とからなるもの、強化プラスチック、エンジニアリングプラスチック等各種の複合材料を用いることが出来る。

積層構造としては、導電性材料の層、非導電性材料の層、半導体の層等を複数層にしたもの等の構造とすることが出来る。

上述したいずれの材料等においても、枠体20そのものが導電性を有するように形成したり、非導電性或いは絶縁性としたりすることが可能である。

この枠体20には、図2に示すように、電解質膜11が貼着される。本例では、電解質膜11を枠体20の形状に形成して一定のテンションを持たせて、枠体20の片側に接着剤を塗布し、貼着している。枠体20と電解質膜11との接合は、枠体20に電解質膜11を貼着した後で、枠体20の外形形状に合わせて、電解質膜11を切断してもよい。さらに、電解質膜11を湿式等により離型シート上に塗布し、成型後に枠体20上に移すプロセスをとってもよい。このように、枠体20という構造体に電解質膜11を張ることにより薄い膜の取り扱いが容易になる。

枠体20に電解質膜11を貼着するとき、接着剤12として絶縁性のものを用いることにより、枠体20と電解質膜11との間の絶縁を図ることができる。また同時に、接着剤12によりシール性を確保することができる。

電解質膜11の上下の両面には、図2に示すように、電極用の金属層13、14と触媒層15、16が付けられる。触媒層15、16は、水素ガスをプロトンに解離させ、そのプロトンを透過させると考えられている。なお。詳細なメカニズムは、確定していない。本例における金属層13、14と触媒層15、16の形成は、主としてスパッタリングにより行われる。

しかし、金属層13、14と触媒層15、16の形成は、スパッタリングだけでなく、各種の成膜手段を利用することが可能である。例えば、電極用の金属層13、14は、導電性を高めるためメッキやペースト塗布の膜成形プロセスを用いることもできる。

本例の電極用の金属層13、14は、例えば、およそ100nmの厚さで成膜され、触媒層15、16は、およそ20nmの厚さで成膜される。そして、これ

らの電極用の金属層13，14と触媒層15，16を交互に積み重ねて多層膜とすることもできる。

また、電極用の金属層13，14を格子パターン状に積み重ね、部分的に厚みを増やすように構成する。このように、金属層13，14は水素の透過を妨げないようにパターン形成する。上述のように部分的に厚みを増やすと、導電性を上げることが可能となるだけでなく、水素ガスをプロトンに解離させ、そのプロトンの透過をより確実に確保することが可能となると考えられる。

電極用の金属層13，14としては、各種伝導性の金属を用いることが可能であるが、望ましくは金(Au)がよい。また触媒層15，16としてはプラチナ(Pt)が好ましい。

電極用の金属層13，14と触媒層15，16の付けられた電解質膜11には、図2に示すように、ポーラスな構造を持つ機能シート層(炭素繊維シート等、以下「シート層」という。)17，18が両側(燃料側と酸素側)に付けられる。このシート層17，18は、電極用の金属層13，14の保持、強度向上のための機能と、それぞれのガス(水素、酸素)を分散的に、より良く触媒に送り電気化学反応を起こしやすく、且つ生成物(水)を除去する機能を有する。

酸素側のシート層18の電解質膜11側における接着面側には、酸素用触媒を担持しておくことにより、効率よく酸素イオンと送られてきたプロトンとを反応させることができある。さらに、この面にはポリテトラフルオロエチレン等の疎水性コーティングがなされ、生成された水を接合面付近より汲み出し、シート層中に分散させ、シート層の表面より逃がす働きをする。

電極モジュールEMは、前述した2つのシート層17，18と、電極用の金属層13，14と触媒層15，16の付けられた電解質膜11を圧接して一体として形成される。これらの圧接は、50-100kg/cm²程度で行われる。このとき、各膜自体に直接力が掛からないように、枠体20の内側の寸法に対し片側は大きく片側は小さく寸法をとっている。

すなわち、燃料透過材料膜(シート層17等)と酸素透過材料膜(シート層18等)の少なくとも一方の層が、電極モジュールEMを構成する枠体20の枠内寸法に対し電解質膜11の張られる側は大きく反対側は小さくして形成されてい

る。本例では、図2で示すように、一方の膜として、酸素側である金属層14、触媒層16、シート層18が、枠体20内の空間に位置するように、寸法X内に入るよう形成し、他方の膜として、燃料側の膜である金属層13、触媒層15、シート層17が電解質膜11の張られる側に位置するよう形成している。従つて、本例では、燃料側の膜である金属層13、触媒層15、シート層17が酸素側である金属層14、触媒層16、シート層18より大きく形成されている。

このように電極モジュールEMに各種膜を積層形成し、さらに燃料側のシート層17の電解質膜11との接着面側に、水素用触媒粒(PTなど)を担持させることにより、燃料ガス(水素)をより広い面積で接触可能とすることができ、プロトンをより多く生成し電解質膜11に送ることが可能となる。なお、上記シート層17、18は、反応ガスが充分に供給される場合には、必ずしも設ける必要はなく、無くても支障はないものである。

また、枠体20が導電性の場合、電解質膜11は絶縁体(本例の場合は接着剤12)をはさむ形で接着され、内側(本例では酸素電極側)の金属層14と、燃料電極側(外側)の金属層13との間で電池極を形成することができる。このとき、枠体20と金属層14は接触するように電解質膜11上に金属層14を成膜する。なお、絶縁は、上記例に限定されず、接着用の両面テープの接着剤を保持する基材を絶縁体で形成することで、絶縁性を確保するように構成することもできる。

一方、図2で示す枠体が導電体の例と異なり、枠体20が絶縁体の場合、図12或いは図13で一例として示すように、金属層14を延長し、枠体20に露見させて、この延長された金属層14の一部分を用いて、外部部材との電気的接触を確保するように構成する。なお、図12及び図13の例は一例であるので、金属層14の延長形状等は、適宜選択して形成することができる。

また、図14で示すように、枠体20が絶縁体の場合、シート層17、18の外側にそれぞれ穴13a、14aが形成された金属層13と金属層14を設け、これら酸素電極側の金属層14と燃料電極側の金属層13との間で電池極を形成するように構成してもよい。

また、図15で示すように、空気A側と燃料E側の分離のために、枠体20と

他部材とを接着剤12などを用いて接合することもできる。この場合には、他部材は空気側と連通させている。

図16及び図17は、燃料電池30を示すものであり、本例の燃料電池30は、前記した電極モジュールEMの両側に燃料ガス及び空気の流路32を備えたセパレータ31を配設し、その両側にスペーサ33を配設している。なお本例では、図9中の上側を空気（酸素）側としている。

スペーサ33には、図16で示すように、燃料ガスである水素の入り口33aと出口33bが形成され、同時に空気（酸素）の入り口33cと出口33dが形成されている。

図18及び図19は、前述した燃料電池を利用した電池スタック50の一例を示すものであり、この例では矩形形状をしたものを見ているが、前述したように筐体20は所望形状のものを適宜用いることができるものであり、それ故、電池スタック50の形状についても、適用する電気機器の形状等に合わせて各種変更することが可能である。

本例の電池スタック50は、上述した燃料電池30を複数層重ね合わせたものであり、複数層重ね合わせた燃料電池30（本例では、3つの燃料電池30を用いた例を示している）を筐体51で保持したものである。本例の筐体51は、胴部52と、胴部52の開口両側を覆う蓋部53と、与圧プレート54と、燃料ガス（水素）の導入口55と、燃料ガス（水素）の排出口56と、空気（酸素）の導入口57と、空気（酸素）の排出口58と、圧着手段59と、冷却水の入り口60と、出口61と、を備えている。

本例の電池スタック50を構成する各燃料電池30の間には、蓋部53に設けられた冷却水の入り口60から導入される冷却水が流通する冷却用の通路64が形成されている。本例では、冷却用セパレータ63とスペーサ62により冷却用通路64が形成される。この冷却用の通路64を流通する冷却水で熱交換をして、燃料電池30の温度を調節している。そして、熱交換した冷却水は出口61から排出するように構成される（図18参照）。

そして、胴部52の開口端部には、フランジ部52aが形成されており、このフランジ部52aと蓋部53をビス等の固定具、溶接、接合等を用いた圧着手段

5 9により連結して密封し、筐体5 1を形成する構成としている。このとき、筐体5 1内の各燃料電池3 0を十分密着させるために、蓋部5 3と胴部を連結するときに、与圧プレート5 4を介して圧接するようにしている。なお、前記電解質膜1 1を支持する枠体2 0の部分で圧力を受けるように構成しているので、燃料電池3 0内の各層（膜）に、不要な圧力が直接かかるないように構成できる。

不図示の燃料ガス貯留部或いは水素含有金属、燃料ガスボンベ、燃料ガス発生装置等から供給される燃料ガス（水素）は、電池スタック5 0の導入口5 5から導入され、各燃料電池（セル）3 0のガス導入側へ導かれ、各燃料電池3 0で使用されると共に、各燃料電池3 0を通った燃料ガス（水素）は、電池スタック5 0の排出口5 6から排出される。この排出された燃料ガスは、図示しない循環経路により所定濃度の燃料ガスに調整されて、再度電池スタック5 0の導入口5 5に導入されるように構成されている。

同様に、空気（酸素側）は空気（酸素）の導入口5 7から導入され、各燃料電池3 0の酸素電極側へ導かれ、各燃料電池3 0を通過した後、電池スタック5 0の空気（酸素）の排出口5 8から排出される。

このとき、本例の電池スタックでは、電解質膜1 1が室温を挟んで、低温から高温で稼働可能であるため、反応によって生じる水は、燃料電池3 0の温度がある程度高く（例えば1 0 0 °C程度）、生成される水分が蒸気として空気と共に排出させることができある。

以上のように構成することにより、燃料電池内での冷却の他に、燃料電池の外周側からの冷却を行うことが可能となり、多数の燃料電池を積層することにより、大容量の燃料電池を提供することが可能となる。また、生成する水分は、燃料電池の発熱によって気化されて、導入される空気と共に排出することが可能である。

次に、上述したように構成された電極モジュールEM及び各種膜を用いて構成されるセルCを説明する。このセルCは、本発明に係る燃料電池を構成するものであって、図2 0に示すように、空気側プレート4 0と密閉プレート5 0とにより密閉して狭持されている。図2 0で示す例では、二つの電極モジュールEM及び各種膜を用いており、空気側プレート4 0は、空気供給可能なように、空気側電極に空気を供給する開口部または孔部4 1が設けられている。また空気側

プレート40の片側面には、電気的接触をとるための回路パターン（図示せず）が設けられている

この空気側プレート40に複数の電極モジュールEM及び各種膜を、気密性を保って取り付け、各空気側電極は空気側プレート40に設けられた開口部又は孔部41を通してのみ空気が供給される。一方、密閉プレート50は、電極モジュールEM及び各種膜の燃料側と接触する面を密閉するものである。

本例では、空気側プレート40と密閉プレート50の他に、シールフレーム60を用いている。このシールフレーム60の前後（図20では上下）から電極モジュールEM及び各種膜を挟むように空気側プレート40と密閉プレート50で密閉している。本例のシールフレームの幅Yは、空気側プレート40と電極モジュールEM及び各種膜と密閉プレート50を重ね合わせた幅と、ほぼ同じ幅としている。

シールフレーム60には、密閉プレート50と電極モジュールEM及び各種膜の燃料側と接触する面との間に連通する開口（図示しないが、本例では燃料側に偏って形成されている）を設け、この開口と連通する注入口61を設け、この注入口61から燃料ガスが注入されるように形成されている。燃料ガス、例えば水素が注入されると、各電極モジュールEMの燃料側電極は燃料ガスの雰囲気に晒され、電解質膜にてプロトン交換の反応が起こる。

図20で示す実施例で、空気側プレート40と密閉プレート50とシールフレーム60を用いているが、これらは、一部或いは全部がフレキシブルシートで形成することが可能である。フレキシブルシートは、塩化ビニル樹脂（PVC）、ポリプロピレン樹脂（PP）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、耐熱性樹脂、例えばポリイミド樹脂等のシートやフィルムなど、燃料電池の使用環境・動作条件に合わせて、適宜選択することが可能である。なお以下の例においても、同様にフレキシブルシートを用いることが可能であることは、勿論である。

図21は、図20で示す例の変形例を示す空気側プレートの裏側をシールフレームから見た概略説明図であり、図21の例では、電極モジュールEM及び各種膜を4つ設けた例に使用されるものであって、このような電極モジュールEMに配置位置に合わせて空気側プレート40の開口部又は孔部41を形成したもので

ある。また、図21の例では、前記電極モジュールEMが複数ある場合の複数電極モジュールEM間の電気的接続を示しており、電極モジュールEMが張りつけられる空気側プレート40の裏側面に電気接続用の接続用パターンが形成され、この接続用パターンの端部41aで導通が図られた例を示すものである。

図22は、他の燃料電池の側面図であり、この図22の例は、二枚のフレキシブルシート71, 72で電極モジュールEM及び各種膜を密封した例を示すものである。本例におけるセルCの内部構成は、前記した図20や、図21で示す構成例の他に、後述する図23～図26の例であってもよいことは勿論である。

図23は、電極モジュールEM間の電気的接続を説明するものであり、本例では、空気側プレート40と密閉プレート50により電極モジュールEM及び各種膜を保持するが、これら空気側プレート40と密閉プレート50の間に、酸素と接触する面と反対側の面に設けられた燃料側と接触する面とからなる支持部材70を介在させた例を示すものである。

本例の支持部材70は、断面概略L字状をしているが、これは、電極モジュールEM及び各種膜を面71aで支持するためのものであり、形状等については、支持機能があれば問わない。また支持部材70はコンタクト機能を有しており、電極モジュールEMの接合面に設けられた接続用パターン81が形成されている。本例では、構成が明確になるように空気側プレート40と電極モジュールEMとを離間させて図示している。そして、電極モジュールEMの電解質膜11の一部を上記接続用パターン81に、導電性を有する接着剤12及び導電体からなる枠体20を介して接触させ、支持部材70を介して、別の接続用パターン81に接触するように構成している。なお、支持部材70はコンタクト機能を有するように構成しているが、他の手段によって接続をするように構成することもできる。

図24は、セルの構成例を示す説明断面図であり、枠体20が燃料側の膜を枠体寸法より小さくした電極モジュールEMの例を示しているものであり、電極モジュールEMを取り付けた空気側（酸素側）プレート40、或いはフレキシブルシートを二つ、燃料側を対向させ、即ち二枚を背中あわせにして構成し、各端部をシール部材90でシールし密閉構造とした構成を示すものである。また、図24中の91はスペーサであり、92はスペーサ兼燃料ガスのノズル連通管である。

つまり、空気側を外側にし、燃料側を内側にして、燃料ガスを内側から注入する。これにより、燃料ガスをセルCの中央から注入するだけで、両側の電極モジュールEM及び各種膜側へ燃料供給が可能となり、コンパクトなセルCとすることが可能となる。このように、電極モジュールEM及び各種膜の燃料側と接触する面を枠体20及びスペーサ91を介して互いに対向させ、これら対向面に燃料ガスを供給するように構成している。

図25は、セルの構成例を示す説明断面図であり、上述した図24とは逆に、前述した図2と同様の構成の電極モジュールEM及び各種膜を用いた例を示すものである。本例では、スペーサ94及びスペーサ兼燃料ガスのノズル連通管95を用いて電極モジュールEM及び各種膜間に燃料ガスのための空間を形成している。また、本例では、注入口61の内側に導通可能な管体63を用いており、この管体63の一部63aはそれぞれ電極用の金属層13と接触している。また、金属層13は、導通性のあるシール部材90と接触させたり（枠体が絶縁性のある場合）、枠体20が導電体である場合には、枠体20と導通性のあるシール部材90との接触により導通を図っている。

本例の金属層13（図24では図示せず）は、図2と同様に電解質膜11とシート層18との間に形成されているが、接続部分は電解質膜11の一部に穴等を形成し、ノズル管側で接続するように構成することも可能である。

本例では、管体63と、導通性のあるシール部材90との間で接続している。

図26は、セルの構成例を示す模式的に示す断面図であり、この例では、二重化され、同時に連続した構成のセルCを示すものである。つまり、本例では、図25で示した例と同様なセル構造を連続させたものである。

本例の電極モジュールEM及び各種膜は、前述した図25と同様の構成を有している。隣接する電極モジュールEM及び各種膜の間にスペーサ96を介して複数列を形成し、これら電極モジュールEM及び各種膜の燃料側の対向面に、燃料ガスを供給して燃料電池を形成したものである。本例では、スペーサ96が前述した図23で示したように、電極モジュールEMを面97で支持し、同時に空気側（酸素側）プレート40間に位置して二重化した各電極モジュールEM及び各種膜の間に介在している。なお、電気的接触や燃料ガスの供給、ノズル等につい

ては、前記各実施例に記載した手段がそのまま適用することができる。

また、燃料ガスを加圧し空気側との気圧差が生じる運転条件とすることも可能であり、このような条件の場合、ガス圧を電極モジュールEMの枠体20と燃料側シート層17で受け、また空気側プレート40と電極の隙間を最小とすることで、たわみを制限し、電解質膜11への力の分散を図る方向で各電極モジュールを配置する。

そして、燃料側の密閉された空間に加圧された燃料ガスを送り込み、圧力を一定に調節し、ガスの消費による減圧を補うように供給量を制御する方式を探っている。

また、空気側プレート40と、電極モジュールEMと、密閉プレート50とは、それぞれ所望形状をしており、少なくとも空気側プレート40、電極モジュールEM、密閉プレート50が外形形状を概略同じとすることができる。

このように構成すると、所定の電気機器、例えばテレビジョン受像機、ビデオテープレコーダ、携帯型カメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯型や据置型を含むパーソナルコンピュータ、ファクシミリ、携帯電話を含む情報端末、プリンタ、ナビゲーションシステム、その他のOA機器、照明装置、家庭用電気機器等の形状に合わせて、最適な形状の燃料電池を提供することが可能となる。

図27は、セパレータを配した燃料電池の概略断面を示すものであり、本例の燃料電池は、前述した電極モジュールEMの両側の位置に燃料ガス及び空気の通路32を備えたセパレータ31を配設し、その両側にスペーサ33を配設した構成例を示すものである。なお、図27中、34はフレーム等であり、セパレータ31及びフレーム34で電極モジュールEM及び各種膜を囲んで形成している。

産業上の利用可能性

上述したように、本発明は、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を用いているので、ドミノ効果によるプロトン移送を可能とことができ、パーフルオロスルホン酸樹脂と異なり、水の加湿が不要となり、

ガスの加湿や膜の水分管理、精密なガス流量や加湿用の水のコントロールが不要で、システムが簡略化でき電池コストが低減できる。

しかも、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜は表面加工が容易であり、温度範囲が広いという特性を有しているため、電極モジュールがシンプルな構成なため量産性に富みコスト低減が図れる。

さらに、本発明は、電解質膜を枠体で保持しているので、電解質膜がアセンブリとして扱いやすくなり複数個を実装することにより容易に電池容量が変えられ、小さな容量から大容量の電池までスケーラブルな電池を実現できる。このように、本発明によれば、大量生産プロセスに好適で、大幅なコスト低減を図ることのできる電極モジュール及び燃料電池並びに電池スタックが実現できる。

さらにまた、本発明に係る電極モジュールは、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を枠体で支持し、特にプロトン伝導体は、炭素を主成分とする炭素質材料を母体としてプロトン解離性の基を導入し、炭素質材料が、フラー・レン分子としたり、結合剤を含むものとすることにより、燃料ガスに関する水分を精密に制御する必要がなく、結合剤を用いた場合には結合剤によって結着され、強度の十分なプロトン伝導体となり、よりセパレータを簡素化させることが可能となる。

請求の範囲

1. 無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を枠体で支持したことを特徴とする電極モジュール。
2. 前記プロトン伝導体は、炭素を主成分とする炭素質材料を母体としてプロトン解離性の基を導入してなるものであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極モジュール。
3. 前記炭素質材料は、フーラーエン分子であることを特徴とする請求の範囲第2項記載の電極モジュール。
4. 前記電解質膜は結合剤を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極モジュール。
5. 前記枠体には前記電極膜とのコンタクト部が形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極モジュール。
6. 前記枠体が導電体から構成されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極モジュール。
7. 前記枠体と他の電気接続部材とが電気的に接続されてなることを特徴とする請求の範囲第6項記載の電極モジュール。
8. 前記枠体が絶縁体から構成されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極モジュール。
9. 前記枠体が外部部材との電気的接触をとるための部分を電極用金属層の一部として設けたことを特徴とする請求の範囲第8項記載の電極モジュール。
10. 前記枠体は複合材料から形成されたことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極モジュール。
11. 前記複合材料は、少なくともガラス材とエポキシ樹脂とを含んでなることを特徴とする請求の範囲第10項記載の電極モジュール。
12. 前記電解質膜には、電極膜と触媒層がスパッタリング、メッキ、ペースト塗布のいずれかを少なくとも含む膜成形プロセスにより形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極モジュール。
13. 前記電極膜と触媒層は、交互に積み重ねて少なくとも二層以上の多層膜と

してなることを特徴とする請求の範囲第12項記載の電極モジュール。

14. 電解質膜を支持する枠体と、

触媒を担持させたポーラスな燃料透過材料膜と、

触媒層と疎水性物質粒を担持させたポーラスな酸素透過材料膜とを備え、

前記燃料透過材料膜と酸素透過材料膜の少なくとも一方の膜が、前記枠体の枠内寸法に対し膜の張られる側は大きく反対側は小さくしてなることを特徴とする電極モジュール。

15. 電解質膜を支持する枠体と、

電解質膜の両側に設けられた電極用の金属層と触媒層と、

触媒を担持させたポーラスな燃料透過材料膜と、

触媒層と疎水性物質粒を担持させたポーラスな酸素透過材料膜とを備え、

前記燃料透過材料膜と酸素透過材料膜の少なくとも一方の膜が、前記枠体の枠内寸法に対し膜の張られる側は大きく反対側は小さくしてなることを特徴とする電極モジュール。

16. 電解質膜を支持する枠体と、触媒を担持させたポーラスな燃料透過材料膜と、触媒層と疎水性物質粒を担持させたポーラスな酸素透過材料膜とを備えた電極モジュールと、

前記電極モジュールの少なくとも片側に冷却水の通路を備えてなることを特徴とする燃料電池。

17. 電解質膜を支持する枠体と、電解質膜の両側に設けられた電極用の金属層と触媒層と、触媒を担持させたポーラスな燃料透過材料膜と、触媒層と疎水性物質粒を担持させたポーラスな酸素透過材料膜とを備えた燃料電池の電極モジュールと、

前記電極モジュールの少なくとも片側に形成された冷却用の通路とを備えてなることを特徴とする燃料電池。

18. 前記電極モジュールは、燃料透過材料膜と酸素透過材料膜の少なくとも一方の膜が、前記枠体の枠内寸法に対し膜の張られる側は大きく反対側は小さくしてなることを特徴とする請求の範囲第16項又は第17項記載の燃料電池。

19. 前記請求の範囲第16項又は第17項記載の燃料電池を複数層重ね合わせ、

筐体内に配置して、与圧プレートを介して前記電解質膜を支持する枠体の部分で圧力をかけて固定してなることを特徴とする電池スタック。

20. 前記請求の範囲第16項又は第17項記載の燃料電池を複数層重ね合わせ、各燃料電池の間に冷却水の通路を形成して筐体内に配置し、与圧プレートを介して前記電解質膜を支持する枠体の部分で圧力をかけて固定してなることを特徴とする電池スタック。

21. 空気供給可能な空気側プレートと、

前記空気側プレートに気密性を有して取り付けられ酸素と接触する面を備えた少なくとも一つの電極モジュールと、

前記電極モジュールの前記酸素と接触する面と反対側の面に設けられた燃料側と接触する面を密閉する密閉プレートと、

前記密閉プレートと前記電極モジュールの燃料側と接触する面との間に燃料ガスを注入する注入口を設けてなるセルを備えたことを特徴とする燃料電池。

22. 空気供給可能な空気側プレートと、該空気側プレートに気密性を有して取り付けられ酸素と接触する面を備えた少なくとも一つの電極モジュールと、

前記酸素と接触する面と反対側の面に設けられた燃料側と接触する面とからなる構成部材を備え、

前記構成部材の燃料側と接触する面を互いにスペーサを介して対向させ、これら対向面に燃料ガスを供給してなるセルを備えたことを特徴とする燃料電池。

23. 空気供給可能な空気側プレートと、該空気側プレートに気密性を有して取り付けられ酸素と接触する面を備えた少なくとも一つの電極モジュールと、

前記酸素と接触する面と反対側の面に設けられた燃料側と接触する面とからなる複数の構成部材を備え、

前記複数の構成部材の燃料側と接触する面を互いに所定間隔で配設されたスペーサを介して対向させて複数列形成し、これら対向面に燃料ガスを供給してなるセルを備えたことを特徴とする燃料電池。

24. 前記空気側プレートと、前記電極モジュールと、前記密閉プレートとは、それぞれ所望形状をしており、少なくとも空気側プレート、電極モジュール、密閉プレートが外形形状を概略同じとすることを特徴とする請求の範囲第21項～

第 2 3 項のいずれか 1 に記載の燃料電池。

2 5 . 前記電極モジュールが複数ある場合の複数電極モジュール間の電気的接続は、電極モジュールが張りつけられる空気側プレートの面に設けられた接続用パターンにより成され、電極モジュールを構成する電極膜の一部を前記接続用パターンに接触させ、前記フレームとは反対面に接触するコンタクト機能を備えた支持体を介し、別の電極モジュールの接続用パターンに接触させることによって接続を確保することを特徴とする請求の範囲第 2 1 項～第 2 3 項のいずれか 1 に記載の燃料電池。

2 6 . 前記電極モジュールの両側位置には、燃料ガス及び空気の通路を備えたセパレータが配設されていることを特徴とする請求の範囲第 2 1 項～第 2 3 項のいずれか 1 に記載の燃料電池。

2 7 . 前記各プレートのうち少なくとも一つはフレキシブルシートであることを特徴とする請求の範囲第 2 1 項～第 2 3 項のいずれか 1 に記載の燃料電池。

2 8 . 前記電極モジュールは、無加湿の条件下でプロトン伝導し得るプロトン伝導体を含む電解質膜を枠体で支持したことを特徴とする請求の範囲第 2 1 項～第 2 3 項のいずれか 1 に記載の燃料電池。

2 9 . 前記プロトン伝導体は、炭素を主成分とする炭素質材料を母体としてプロトン解離性の基を導入してなるものであることを特徴とする請求の範囲第 2 8 項記載の燃料電池。

3 0 . 前記炭素質材料は、フラーレン分子であることを特徴とする請求の範囲第 2 9 項記載の燃料電池。

3 1 . 前記電解質膜は結合剤を含むことを特徴とする請求の範囲第 2 8 項記載の燃料電池。

3 2 . 前記枠体には前記電極膜とのコンタクト部が形成されていることを特徴とする請求の範囲第 2 8 項記載の燃料電池。

3 3 . 空気供給可能な空気側プレートと、該空気側プレートに気密性を有して取り付けられ酸素と接触する面を備えた少なくとも一つの電極モジュールと、

前記酸素と接触する面と反対側の面に設けられた燃料側と接触する面とからなる複数の構成部材を備え、

前記複数の構成部材の燃料側と接触する面を互いに所定間隔で配設されたスペーサを介して対向させて複数列を形成し、これら対向面に燃料ガスを加圧して供給し、空気側との気圧差が生じるように構成してなるセルを備えたことを特徴とする燃料電池。

3 4 . 前記空気側プレートと、前記電極モジュールとは、それぞれ所望形状をしており、少なくとも空気側プレート、電極モジュールが外形形状を概略同じとする特徴とする請求の範囲第 3 3 項記載の燃料電池。

3 5 . 前記加圧された燃料ガスの供給は、圧力を一定に調節し、燃料ガスの消費による減圧を補うように供給量を制御されてなることを特徴とする請求の範囲第 3 3 項記載の燃料電池。

1/19

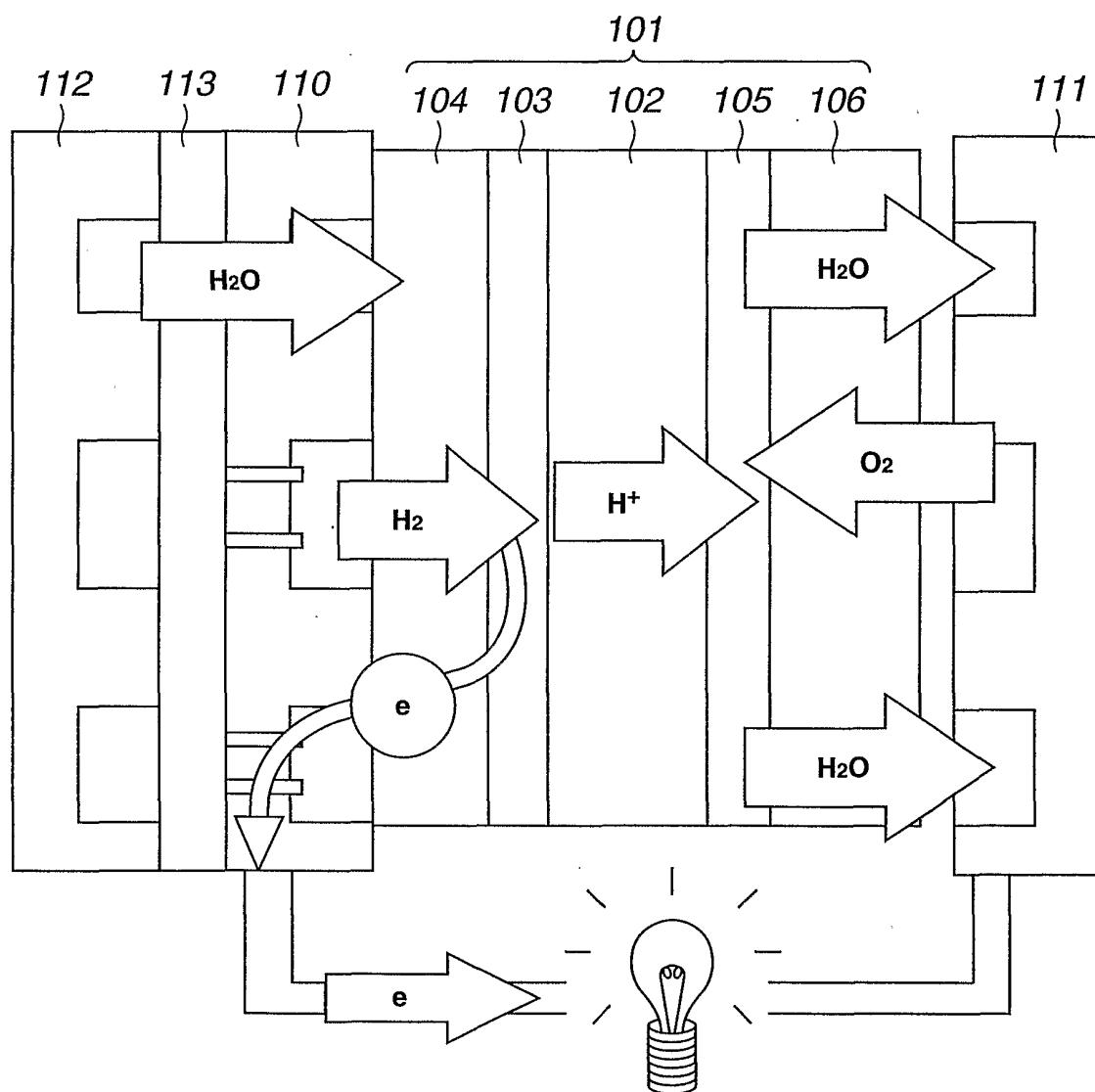
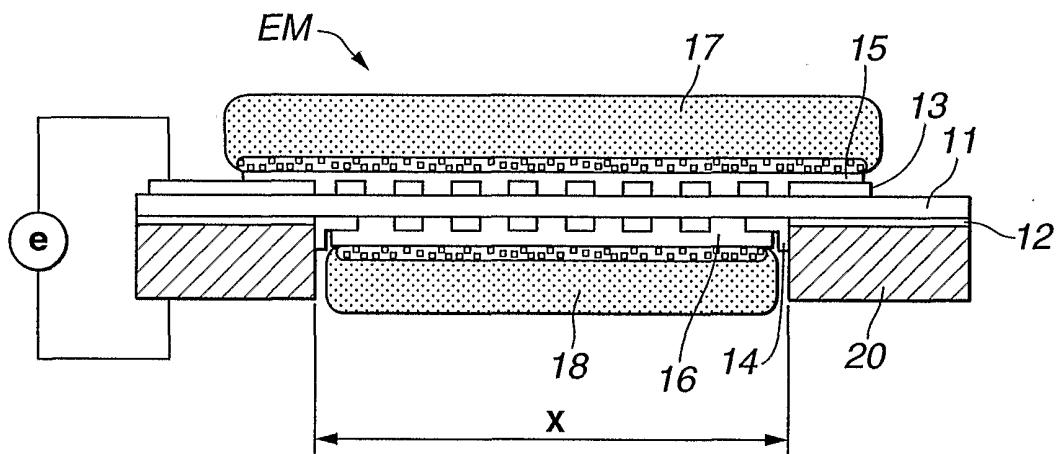
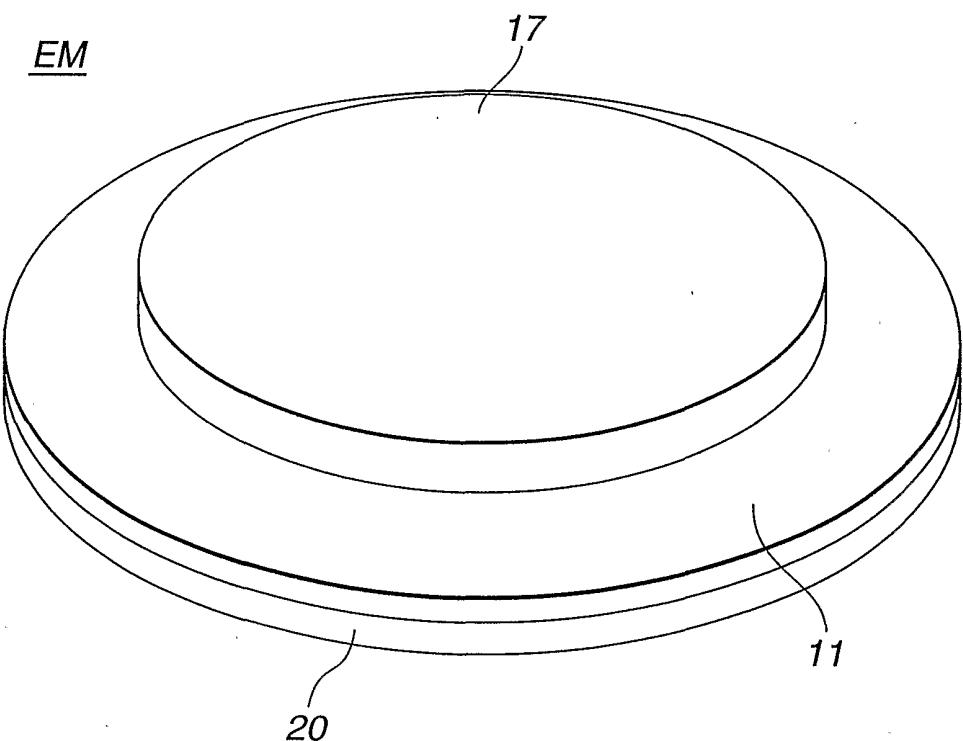


FIG.1

2/19

**FIG.2****FIG.3**

3/19

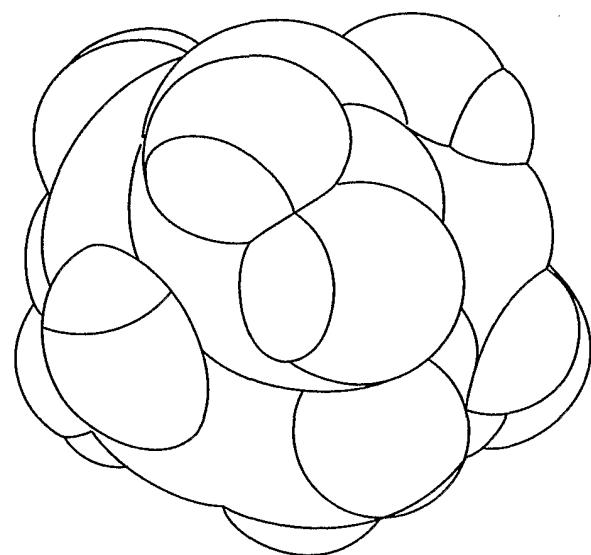


FIG.4B

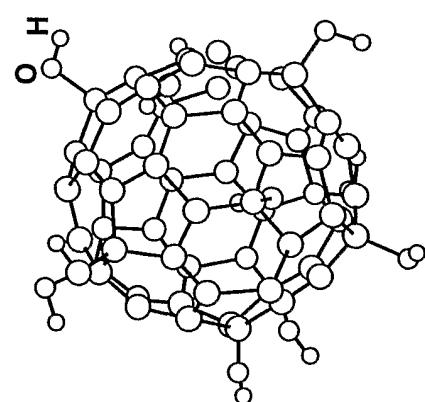
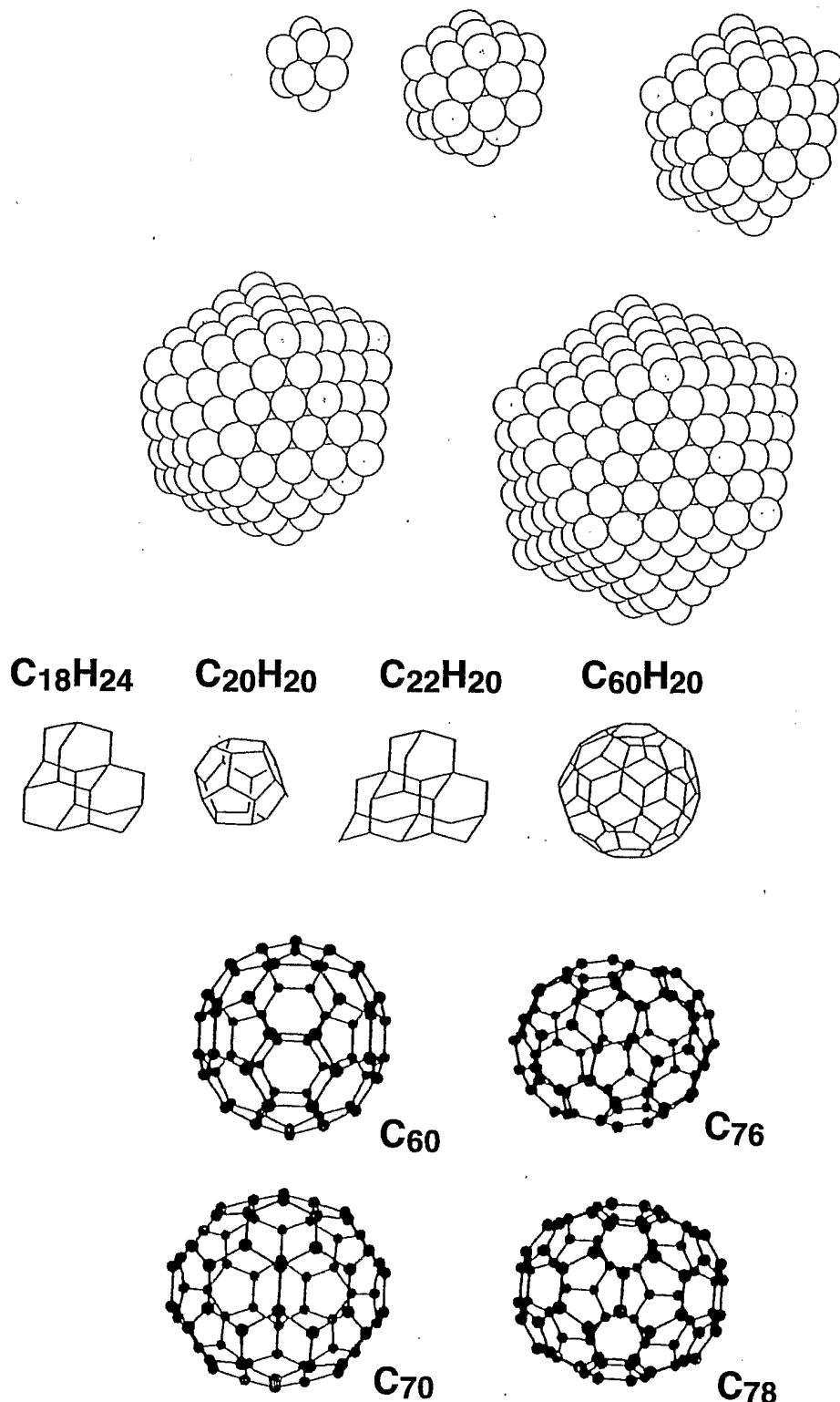


FIG.4A

5/19

**FIG.6**

6/19

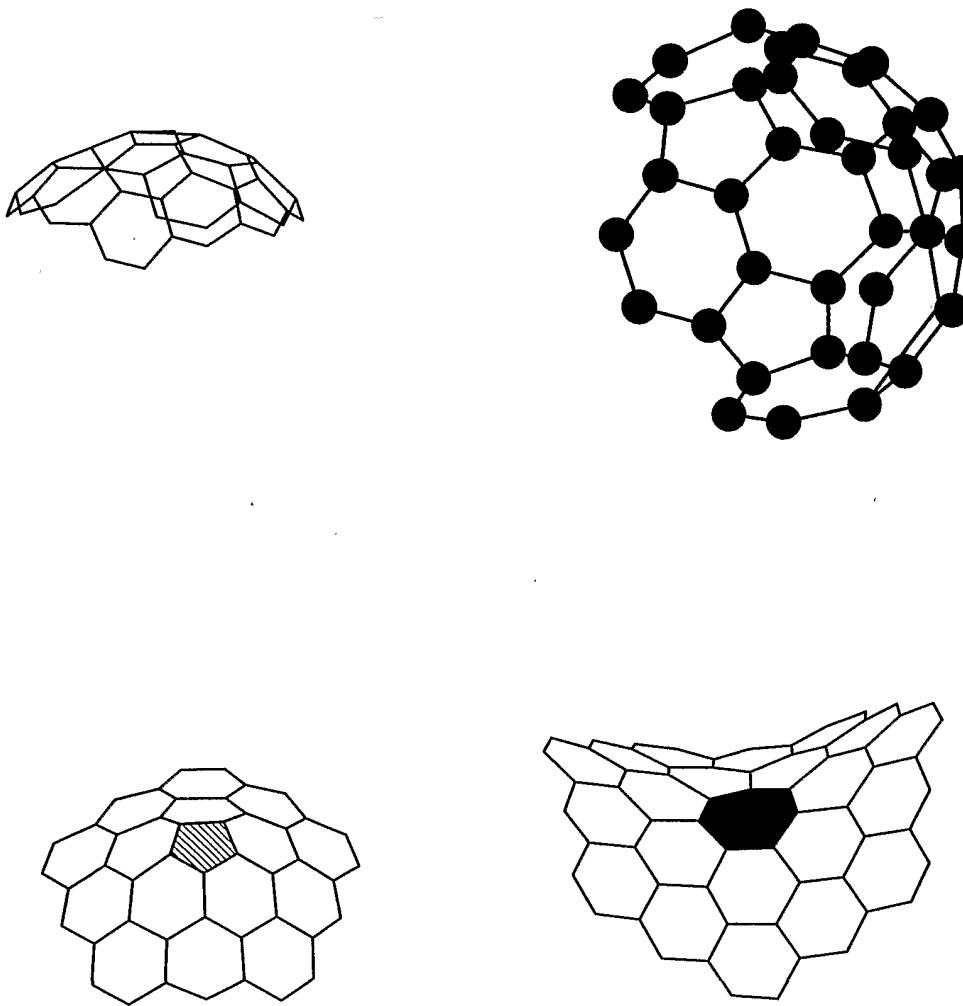


FIG.7

7/19

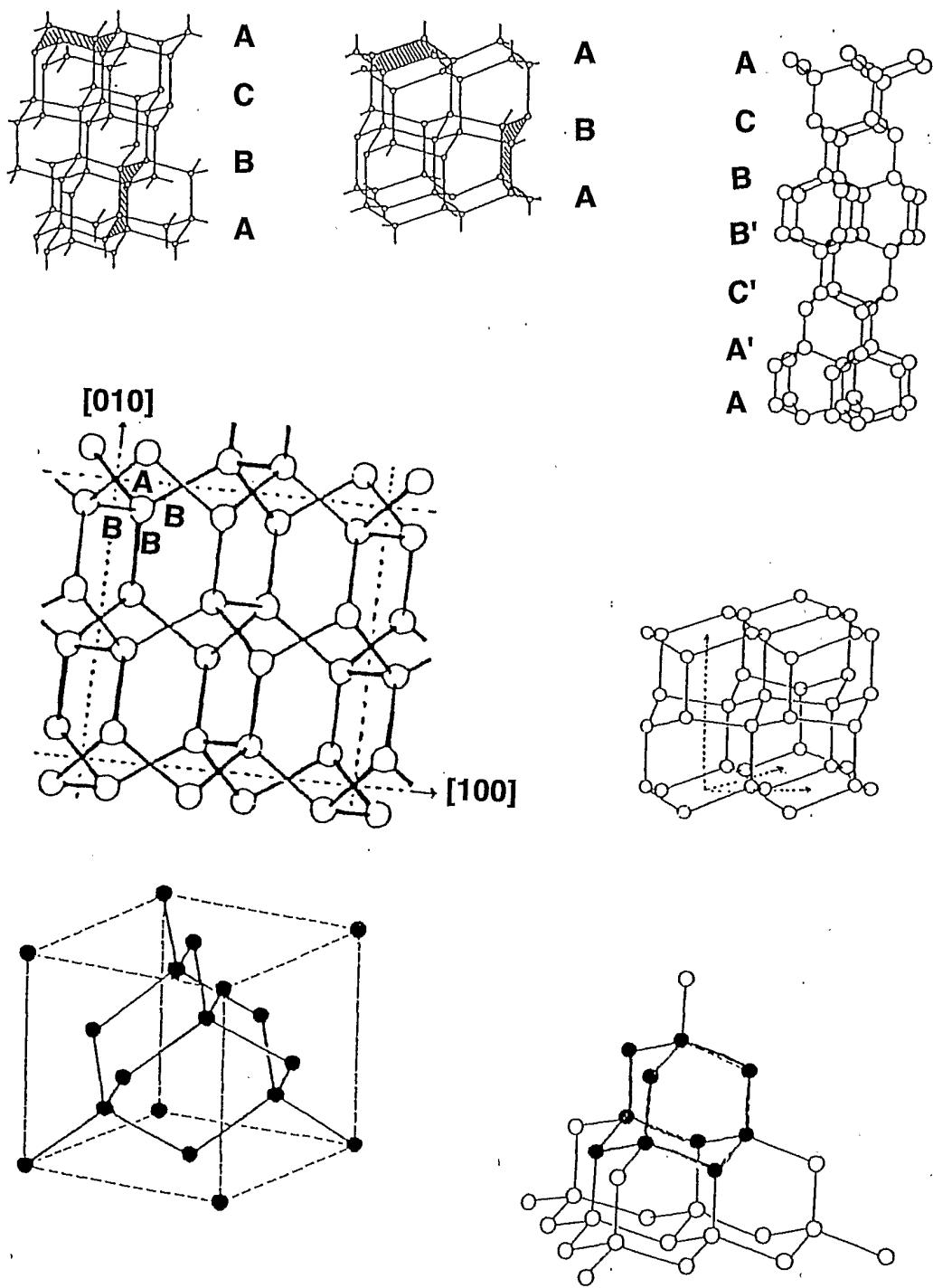


FIG.8

8/19

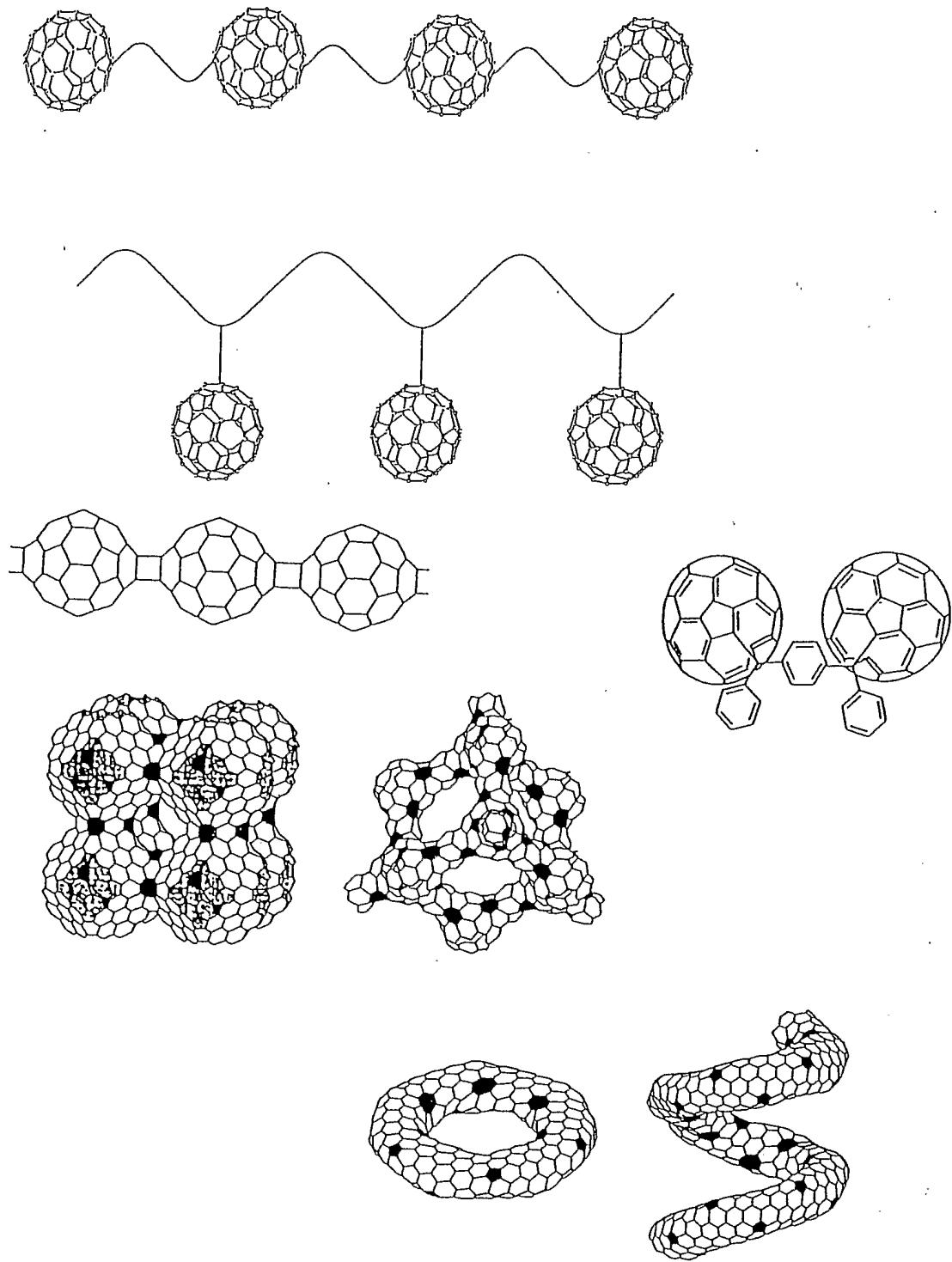
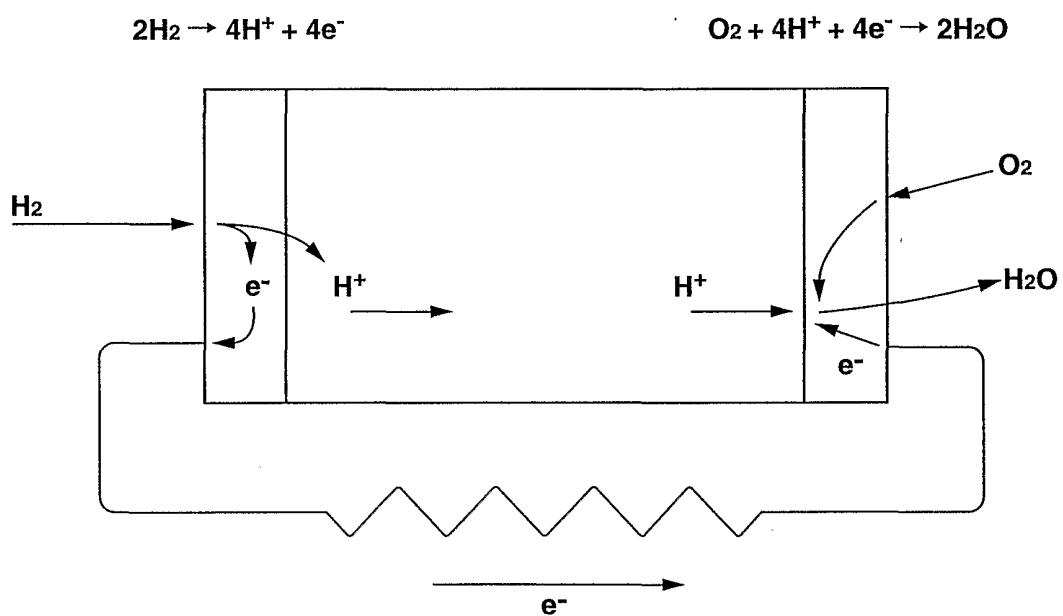
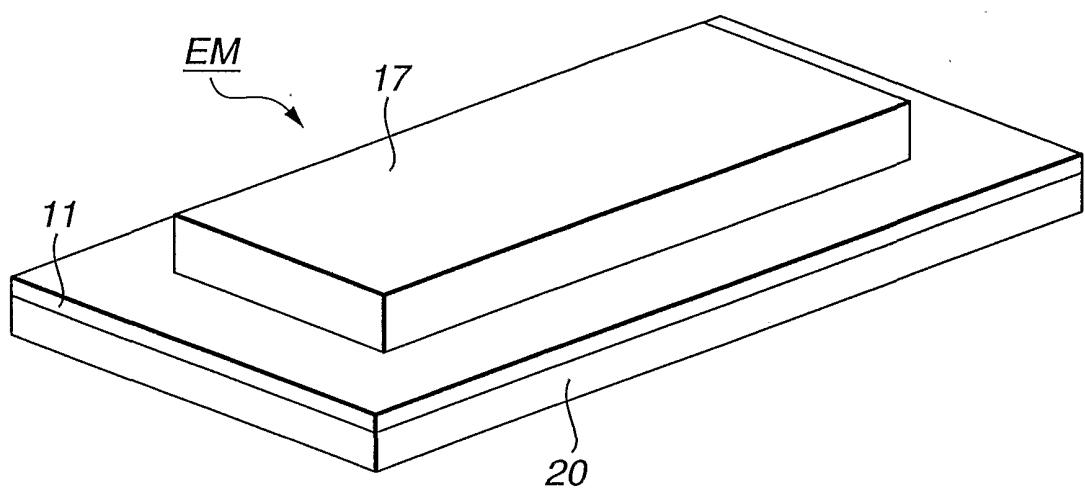
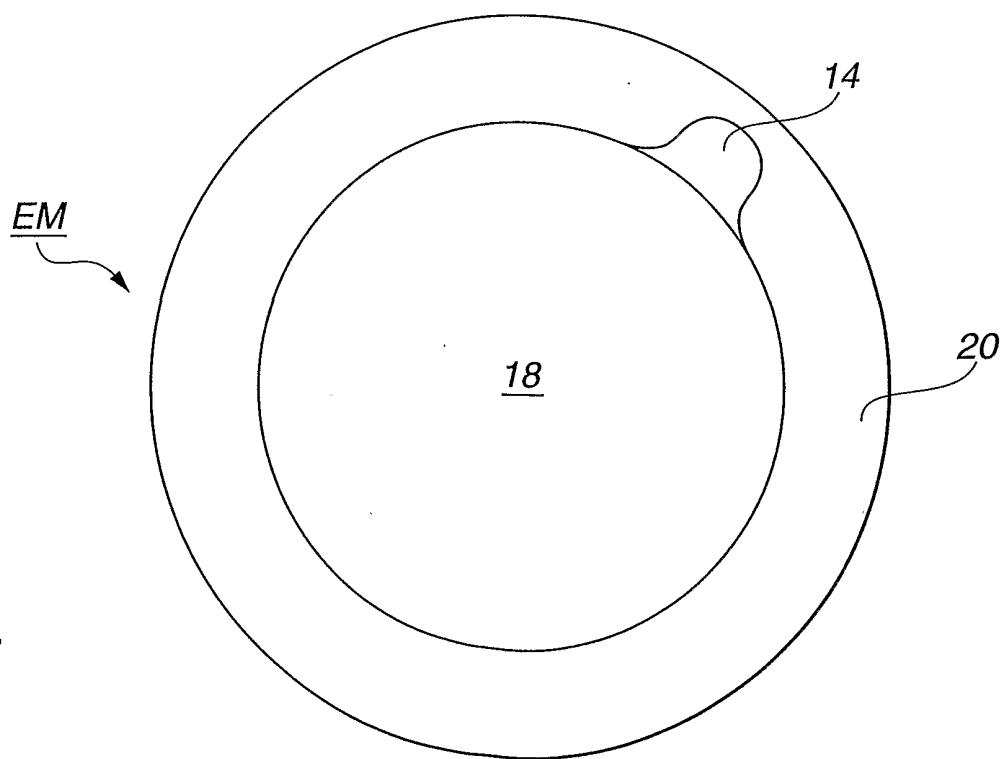


FIG.9

9/19

**FIG.10**

10/19

**FIG.11****FIG.12**

11/19

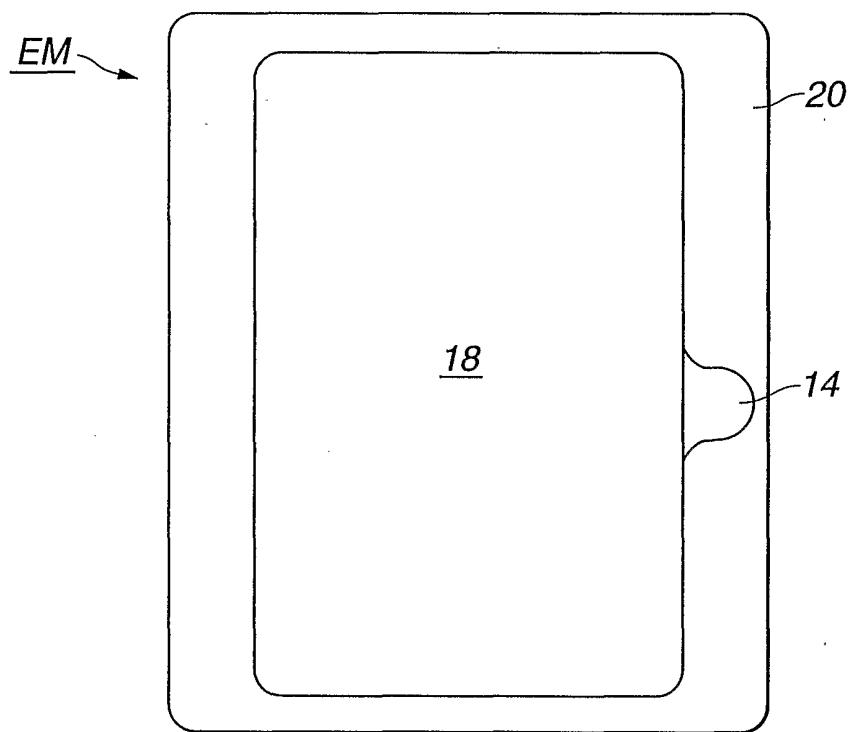


FIG.13

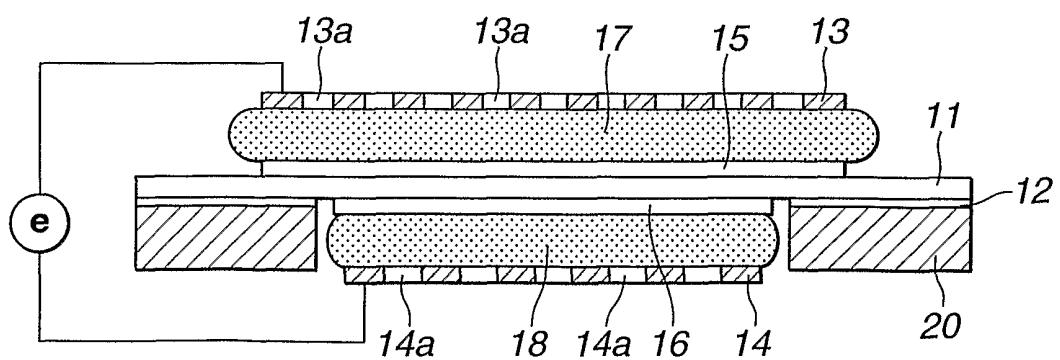
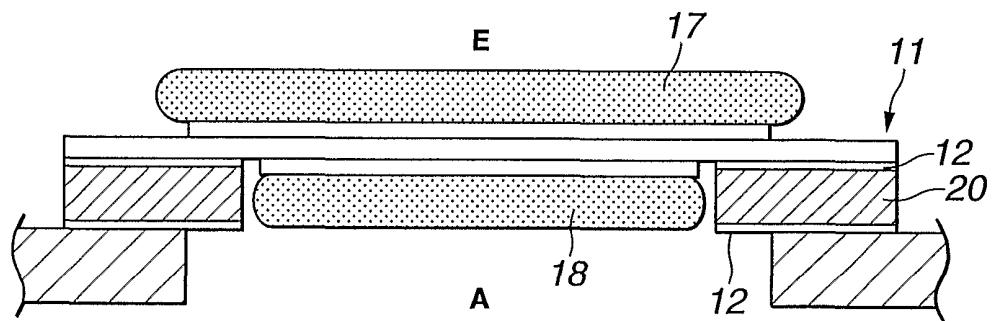
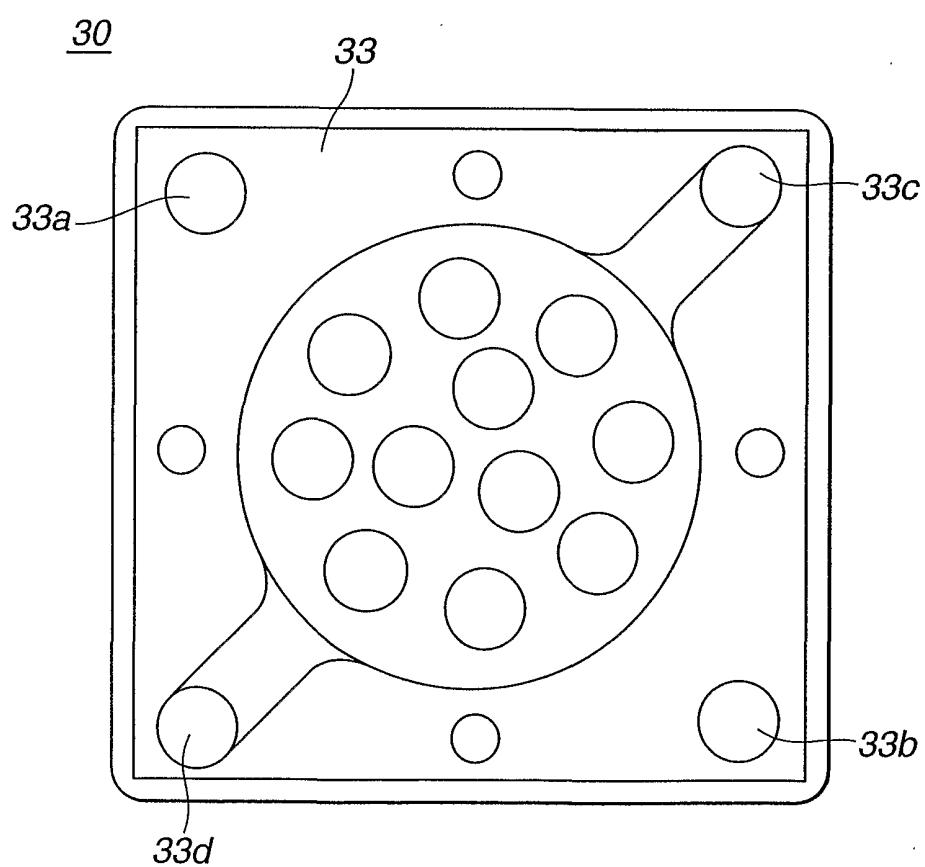
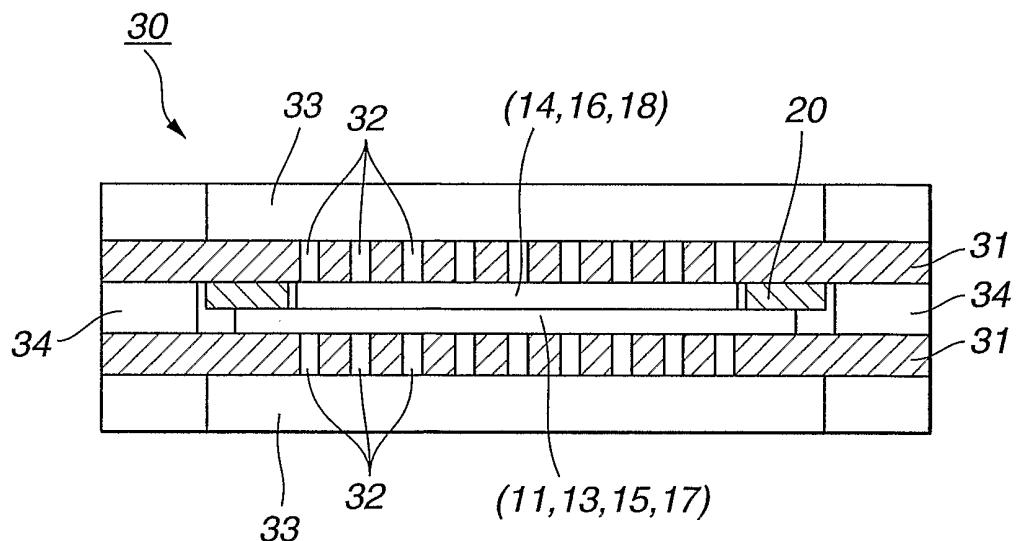
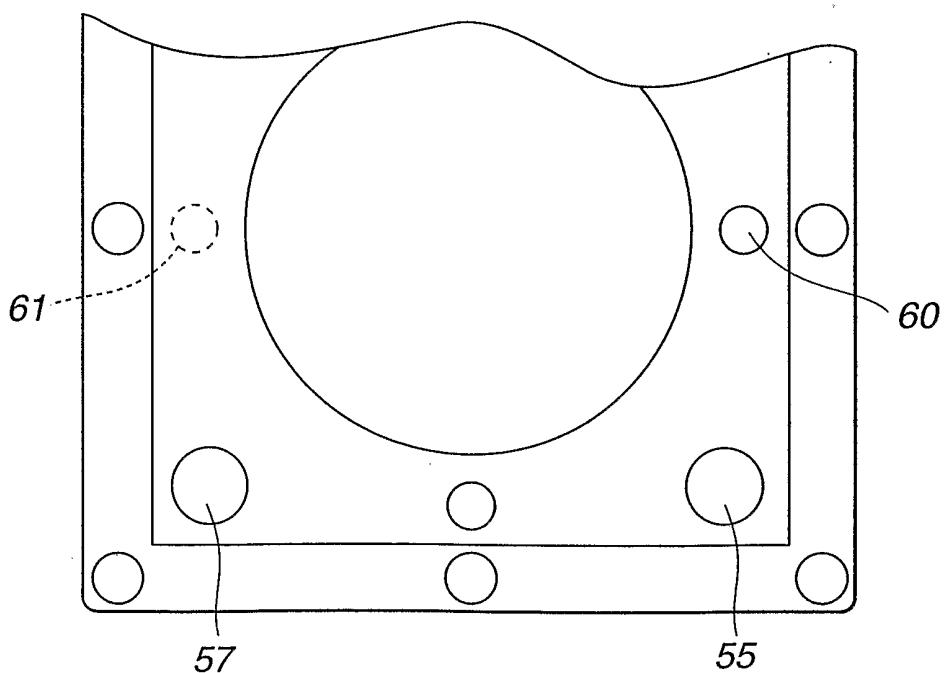


FIG.14

12/19**FIG. 15****FIG. 16**

13/19**FIG.17****FIG.18**

14/19

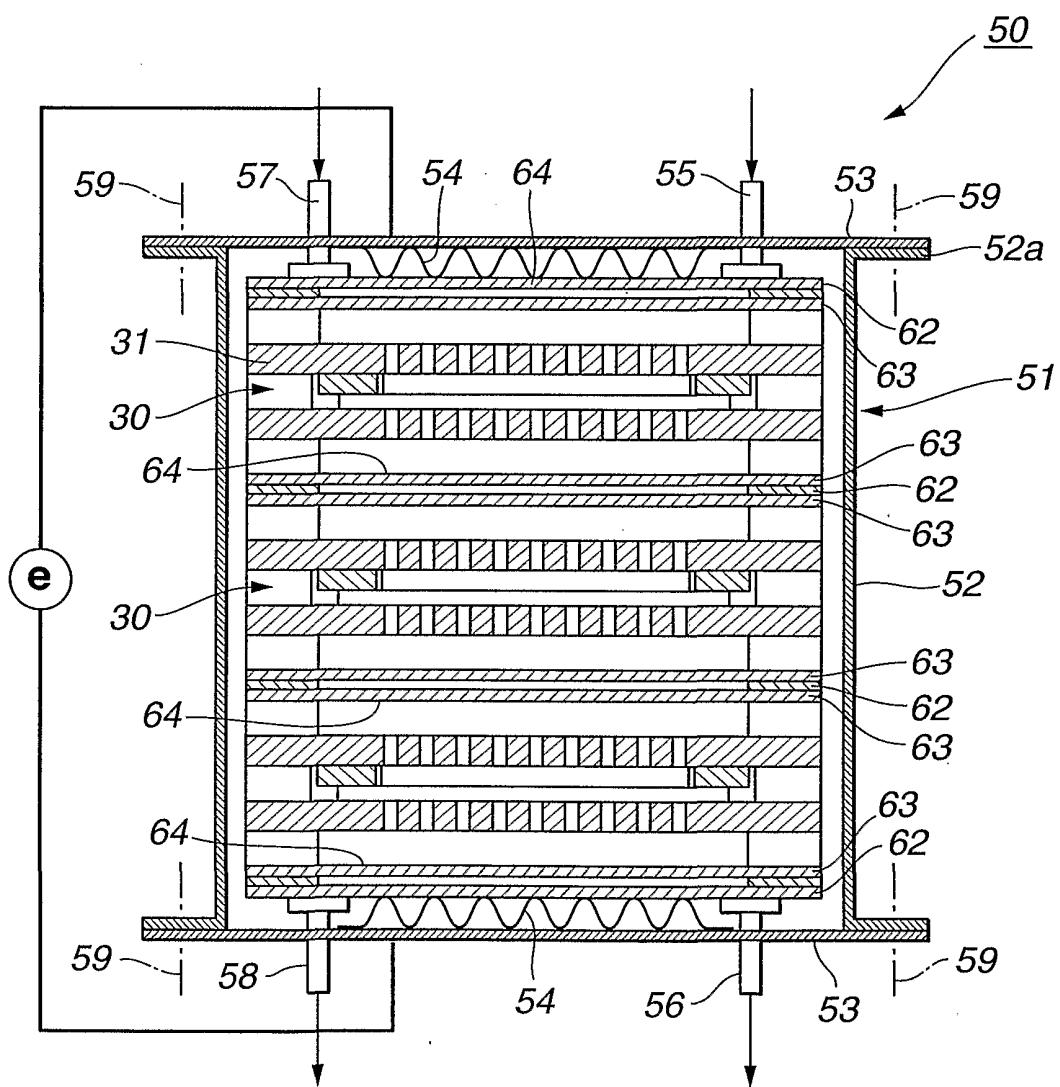
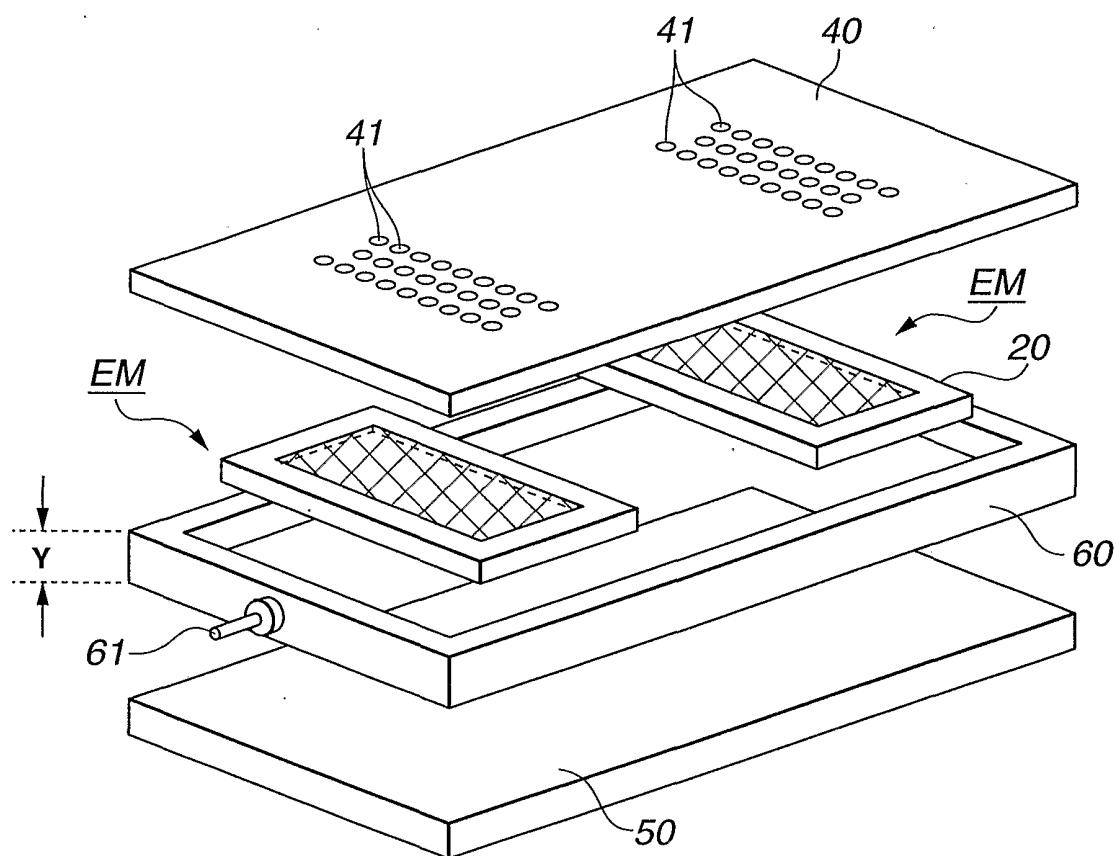
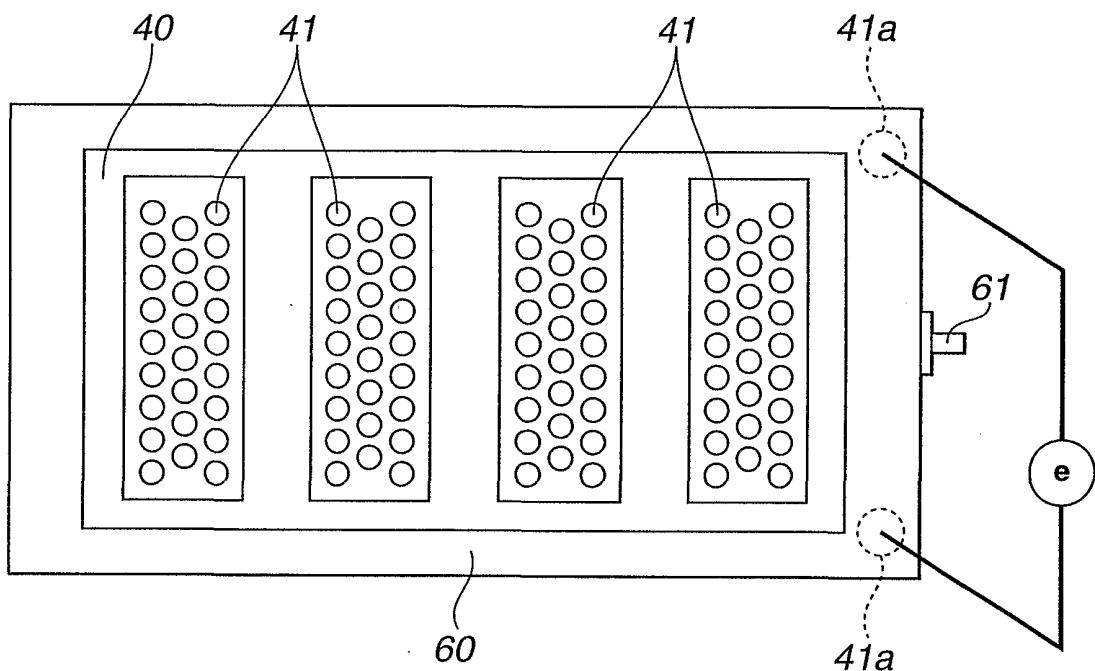
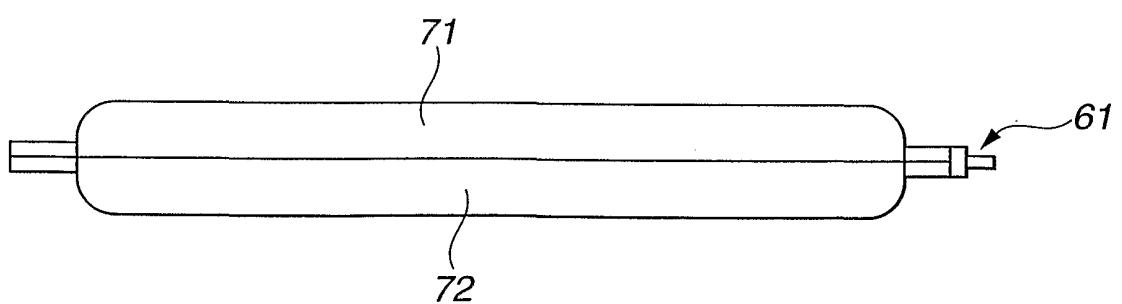


FIG.19

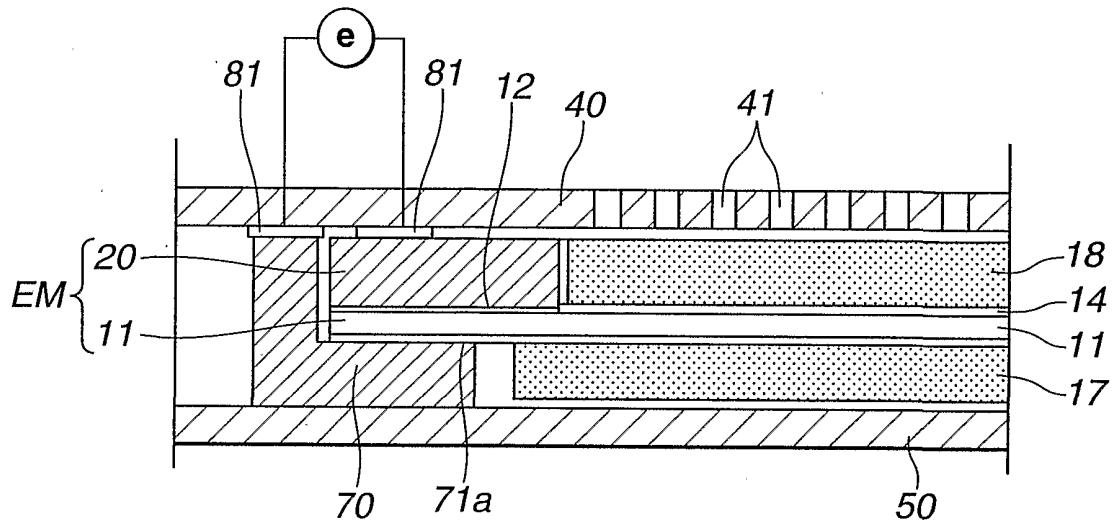
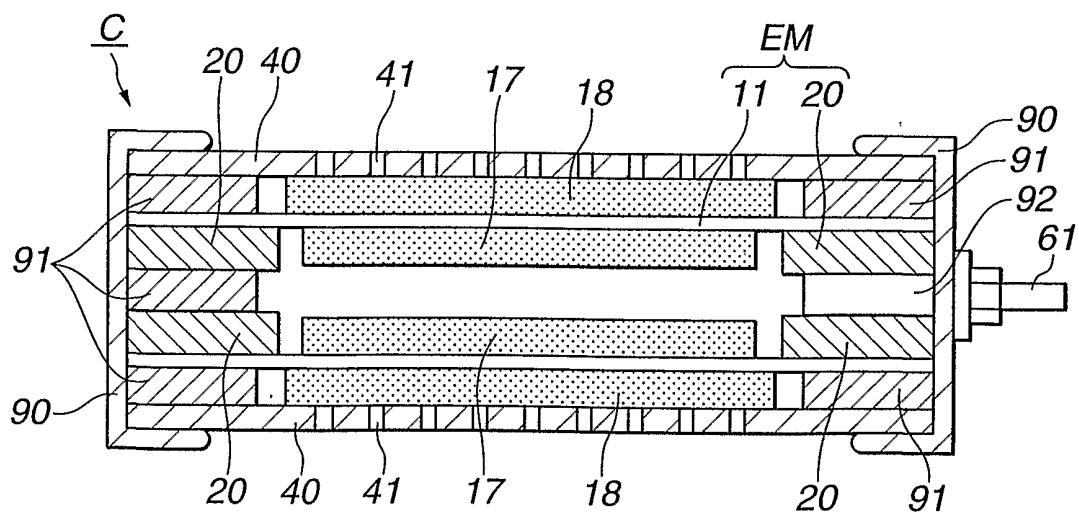
15/19

**FIG.20**

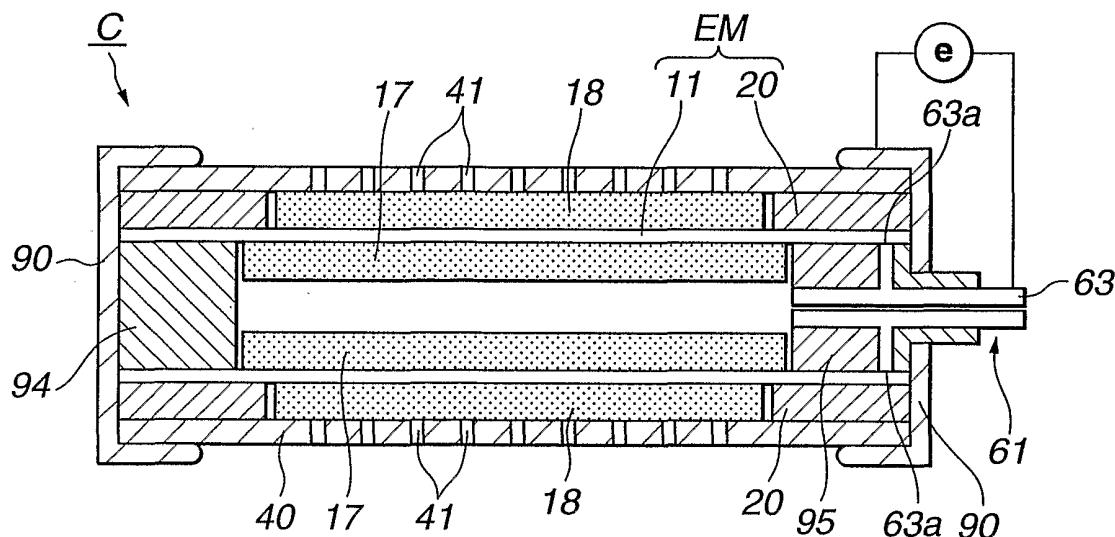
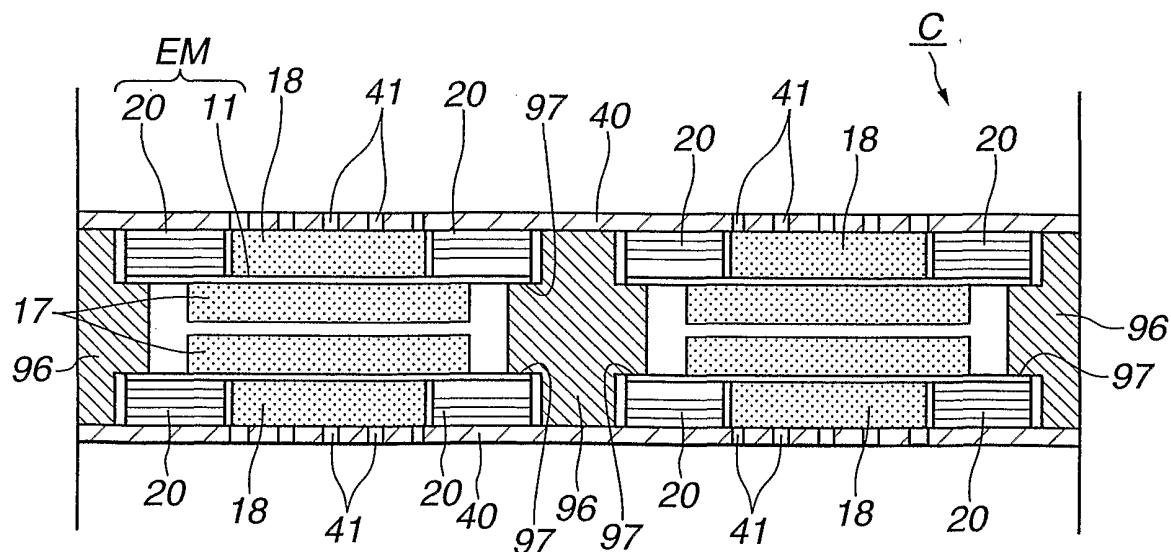
16/19

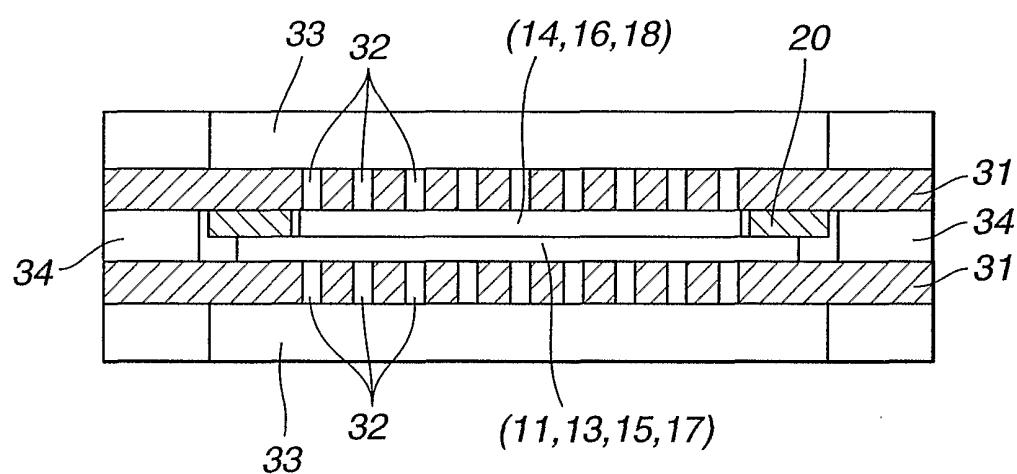
**FIG.21****FIG.22**

17/19

**FIG.23****FIG.24**

18/19

**FIG.25****FIG.26**

19/19**FIG.27**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00250

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02

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)

Int.Cl⁷ H01M8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 5-234606 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 10 September, 1993 (10.09.93), Full text (Family: none)	1,2,4,8-12 3,5-7,13
Y A	JP 6-267556 A (Mitsubishi Electric Corp.), 22 September, 1994 (22.09.94), Column 12, lines 7 to 45; Figs. 13, 14 (Family: none)	1,2,4,8-12 3,5-7,13
Y A	JP 7-65847 A (The Kansai Electric Power Co., Inc.), 10 March, 1995 (10.03.95), Full text (Family: none)	1,2,4,8-12 3,5-7,13
Y A	JP 10-154521 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claim 1; Fig. 1 (Family: none)	1,2,4,8-12 3,5-7,13

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
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 10 April, 2002 (10.04.02)	Date of mailing of the international search report 23 April, 2002 (23.04.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00250

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2000-323159 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 24 November, 2000 (24.11.00), Fig. 6 (Family: none)	1,2,4,8-12 3,5-7,13
Y A	JP 2000-331692 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 30 November, 2000 (30.11.00), Figs. 1, 7 (Family: none)	1,2,4,8-12 3,5-7,13
Y	J. Electrochem. Soc., Vol.143, No.12, 1996, pages 3847 to 3852, WATANABE M, et al.	1,2,4,8-12
Y	The Ceramic Society of Japan 12th Fall Meeting Koen Yoko Shu, 1999, pages 379 to 380, Itaru HONMA et al.	1,2,4,8-12
Y	The Ceramic Society of Japan 2000 years Nenkai Koen Yoko Shu, 2000, page 262, Itaru HONMA et al.	1,2,4,8-12
Y	JP 2001-11219 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 16 January, 2001 (16.01.01), Column 2, lines 26 to 36 (Family: none)	1,2,4,8-12
P,A	WO 01/06519 A1 (Sony Corp.), 25 January, 2001 (25.01.01), (Family: none)	1-4
P,A	Chemical Physics Letters Vol.341, 29 June, 2001 (29.06.01), HINOKUMA K. et al.	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00250

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The group of inventions of claims 1-35 are linked only by the subject matter "an electrode module". It is clear that the subject matter "an electrode module" cannot be a special technical feature. The inventions of Claims 1-20 are linked only by the subject matter "an electrode module with an electrolyte film supported by a frame". This subject matter is described in prior art documents such as JP 5-234606 A (Fuji Electric Co., Ltd.), JP 5-174845 A (Agency of Industrial Science and Technology) and therefore cannot be a special technical feature. In view of the specific forms of the inventions of independent claims, the claims of this International Application define three groups of inventions: the inventions of claims 1-13,

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-13

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP02/00250

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

the inventions of claims 14-20, and the inventions of claims 21-35.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C17 H01M8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C17 H01M8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JOIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 5-234606 A(富士電機株式会社)1993.09.10, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8-12 3, 5-7, 13
Y A	JP 6-267556 A(三菱電機株式会社)1994.09.22, 第12欄第7行～第45行, 図13, 図14(ファミリーなし)	1, 2, 4, 8-12 3, 5-7, 13
Y A	JP 7-65847 A(関西電力株式会社)1995.03.10, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8-12 3, 5-7, 13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.04.02

国際調査報告の発送日

23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

高木 康晴

4 X 9275



電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C(続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 10-154521 A(松下電器株式会社)1998.06.09, 請求項1、図1	1, 2, 4, 8-12
A	(ファミリーなし)	3, 5-7, 13
Y	JP 2000-323159 A(富士電機株式会社)2000.11.24, 図6	1, 2, 4, 8-12
A	(ファミリーなし)	3, 5-7, 13
Y	JP 2000-331692 A(東京瓦斯株式会社)2000.11.30, 図1, 図7	1, 2, 4, 8-12
A	(ファミリーなし)	3, 5-7, 13
Y	J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 12 1996 p3847-3852, WATANABE M, et al	1, 2, 4, 8-12
Y	日本セラミックス協会第12回秋季シンポジウム講演予稿集, 1999, p379-380, 本間格 他	1, 2, 4, 8-12
Y	日本セラミックス協会2000年年会講演予稿集, 2000, p262, 本間格 他	1, 2, 4, 8-12
Y	JP 2001-11219 A(株式会社豊田中央研究所)2001.01.16, 第2欄第26行~36行(ファミリーなし)	1, 2, 4, 8-12
P A	WO 01/06519 A1(SONY CORPORATION) 2001.01.25(ファミリーなし)	1-4
P A	Chemical Physics Letters Vol. 341, 2001.06.29, HINOKUMA K, et al	1-4

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～35に記載されている一群の発明は、「電極モジュール」という事項でのみ連関していると認める。しかしながら、「電極モジュール」だけでは、特別な技術的特徴とはなり得ないことは明らかである。また、請求の範囲1～20に記載されている発明は、「電解質膜を枠体で支持した電極モジュール」という事項でのみ連関しているが、この事項は先行技術文献、例えば、JP 5-234606 A（富士電機株式会社）、JP 5-174845 A（工業技術院）等、に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そして、独立請求の範囲に記載されている発明の特定の態様からすると、この国際出願の請求の範囲には、1～13と14～20と21～35とに区分される3個の発明が記載されていると認める。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1～13

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。