

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 9 月 13 日 (13.09.2007)

PCT

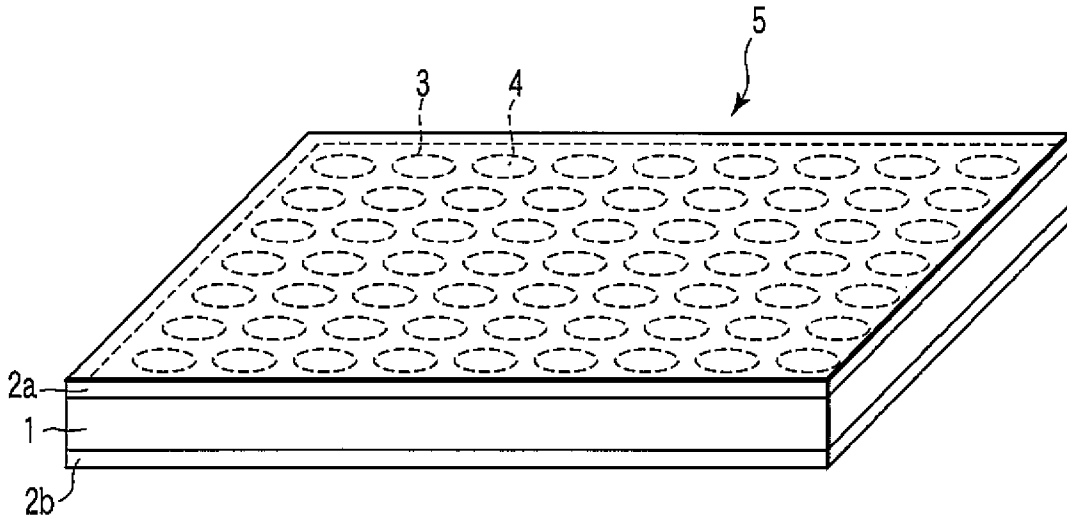
(10) 国際公開番号
WO 2007/102469 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/054199
- (22) 国際出願日: 2007 年 3 月 5 日 (05.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-061426 2006 年 3 月 7 日 (07.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 門馬 旬 (MOMMA, Jun) [JP/JP]. 中野 義彦 (NAKANO, Yoshihiko) [JP/JP]. 安田 一浩 (YASUDA, Kazuhiro) [JP/JP].
- (54) 代理人: 鈴木 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 2 番 9 号 鈴木特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

[続葉有]

(54) Title: FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池



(57) Abstract: A fuel cell is provided with a fuel electrode, an oxidant electrode, and an electrolyte membrane arranged between the fuel electrode and the oxidant electrode. The electrolyte membrane includes a porous base material (1), a first electrolyte (4) applied in the pores of the porous base material (1), and a second electrolyte (2a, 2b) covering the surfaces of the porous base material (1). The first electrolyte (4) has an elasticity modulus higher than that of the second electrolyte (2a, 2b).

(57) 要約: 燃料極と、酸化剤極と、前記燃料極および前記酸化剤極の間に配置された電解質膜とを具備する燃料電池であって、前記電解質膜は、多孔質基材 (1) と、前記多孔質基材 (1) の孔に充填された第 1 の電解質 (4) と、前記多孔質基材 (1) の表面を被覆する第 2 の電解質 (2a), (2b) とを含み、前記第 1 の電解質 (4) が前記第 2 の電解質 (2a), (2b) よりも高い弾性率を有する。

WO 2007/102469 A1



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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、小型燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子技術の進歩により、電子機器の小型化、高性能化、ポータブル化が進んでおり、携帯用電子機器においては、使用される電池の高エネルギー密度化の要求が強まっている。このため、軽量で小型でありながら高容量の二次電池が要求されている。

[0003] このような二次電池への要求に対して、例えば、リチウムイオン二次電池が開発されてきた。また、携帯電子機器のオペレーション時間は、さらに増加する傾向にあり、リチウムイオン二次電池では、材料の観点からも構造の観点からもエネルギー密度の向上はほぼ限界にきており、更なる要求に対応できなくなりつつある。

[0004] このような状況のもと、リチウムイオン二次電池に代わって、小型の燃料電池が注目を集めている。特に、メタノールを燃料として用いた直接メタノール型燃料電池(DMFC)は、水素ガスを使用する燃料電池に比べ、水素ガスの取り扱いの困難さや、有機燃料を改質して水素を作り出す装置等が必要なく、小型化に優れていると考えられる。

[0005] DMFCでは、燃料極においてメタノールが酸化分解され、二酸化炭素、プロトンおよび電子が生成される。一方、空気極では、空気から得られる酸素、電解質膜を経て燃料極から供給されるプロトン、および燃料極から外部回路を通じて供給される電子によって水が生成される。また、この外部回路を通る電子によって、電力が供給されることになる。

[0006] しかしながら、このような構成の燃料電池では、電解質膜を通して燃料極から空気極へメタノールが透過してしまい、その結果、発電電位が低下することが問題となっている。この現象(メタノールクロスオーバー)を解決するため、電解質を多孔質体中に充填することで電解質の膨潤を抑え、これによりメタノールクロスオーバーを抑制す

ることが試みられている(例えば特開2002-83612号公報、東亜合成研究年報 T
REND 2004 第7号 34～36頁 細孔フィリング重合法による燃料電池用電解質
膜の開発 新製品開発研究所 平岡 秀樹 窪田 耕三)。

発明の開示

[0007] しかしながら、前述した特開2002-83612号公報や東亜合成研究年報のような
多孔質基材中に電解質を充填した膜では、電解質が孔部分に偏在するため、膜全
体としてはインピーダンスが上昇してしまう。したがって、インピーダンスを下げるため
に、できるだけ薄い膜が必要となる。

[0008] ところが、膜を薄くすると多孔質基材の強度が下がり、電解質自体の膨潤を抑えき
れない。また電解質の弾性率が低い場合には、電解質膜としての強度を保つことが
難しくなる。電解質膜が破損してしまうと、燃料電池の作動が不可能となる。

[0009] 一方、電解質の弾性率が高い場合には、破損に対する可能性は低くなるが、触媒
層を介してガス拡散層に接合する際の形状追従が難しい。その結果、電解質膜と触
媒層間の接着性や密着性が悪くなり、電気的な抵抗の上昇、あるいは層間剥離の発
生などが予測される。

[0010] 本発明の目的は、電解質膜の破損や電極との密着性低下等の問題点を招くことな
く、電解質膜を通じての酸化剤極への燃料透過を抑制し、結果として出力特性の向
上した燃料電池を提供することである。

[0011] 本発明に係る燃料電池は、燃料極と、酸化剤極と、前記燃料極および前記酸化剤
極の間に配置された電解質膜とを具備する燃料電池であって、

前記電解質膜は、多孔質基材と、前記多孔質基材の孔に充填された第1の電解質
と、前記多孔質基材の表面を被覆する第2の電解質とを含み、前記第1の電解質が
前記第2の電解質よりも高い弾性率を有することを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態に係る直接メタノール型燃料電池用電解質膜の斜視図で
ある。

[図2]図1の電解質膜に用いられる多孔質基材を示す斜視図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る直接メタノール型燃料電池用電解質膜と燃料極と

空気極からなる発電素子の断面図である。

[図4]実施例1の直接メタノール型燃料電池を示す模式的な断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 上記目的を達成するために、本発明の燃料電池は、電解質膜として、多孔質基材と、その多孔質基材内に充填された第1の電解質と、この多孔質基材の表面に形成された第2の電解質とを具備する電解質膜を使用したことを特徴とする。また、第2の電解質は、第1の電解質よりも弾性率(ヤング率)が低いことを特徴とする。

[0014] この燃料電池によれば、弾性率が高い第1の電解質が多孔質基材に充填されているため、電解質の膨潤を抑制することができ、電解質膜を通じて燃料が酸化剤極へ移行する(メタノールクロスオーバー)のを抑制することができる。同時に、多孔質基材の厚さを薄くしても十分な強度を維持することができ、電解質膜の破損を防止することができる。また、弾性率の低い第2の電解質が、多孔質基材の表面を被覆しているため、ガス拡散層に担持された触媒層に電解質膜を密着させることができ、低抵抗を実現することができる。

[0015] これらの結果、優れた出力特性を有する燃料電池を提供することが可能である。

[0016] 以下、本発明の一実施形態について図面を参照して説明する。

[0017] 図1には、本発明の一実施形態に係る直接メタノール型燃料電池用電解質膜の斜視図が模式的に示されている。また、図2は、図1の電解質膜に用いられる多孔質基材を示す斜視図である。

[0018] 図1に示すように、電解質膜5は、多孔質基材1と、多孔質基材1の表面に形成された層状の第2の電解質2a, 2b(以下、第2の電解質層と称す)とを備えている。多孔質基材1は、図2に示す通りに、一方の反応面1aから他方の反応面1bに貫通した貫通孔3を複数有する。貫通孔3には、第1の電解質4が充填されている。第1の電解質4よりも弾性率の低い第2の電解質層2aは、多孔質基材1の反応面1aを、貫通孔3に充填された第1の電解質4と接するように被覆している。また、第1の電解質4よりも弾性率の低い第2の電解質層2bは、多孔質基材1の反応面1bを、貫通孔3に充填された第1の電解質4と接するように被覆している。このように、第2の電解質層2a, 2bを、多孔質基材1の表面だけでなく、多孔質基材1の貫通孔3に充填された第1の電解質

4と接触させることによって、電解質膜のプロトン伝導を良好にすることができる。

[0019] 上記多孔質基材1には、電解質膜としての機械的物性を制御するため、精密加工された貫通孔を多数有する多孔基板を用いることが望ましい。例えばMEMS (micro electro mechanical system) 技術で作製されたSi基板多孔体などが考えられる。また、多孔質基材1は、剛性を有することが望ましい。好ましい多孔質基材1として、例えば、金属シリコン基板にリソグラフィで孔の場所を精密に設計した後、エッチングにより精密で微細な貫通孔を形成したものを挙げることができる。孔の口径は $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲で、望ましくは $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、さらに望ましくは $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ となる。基板材料としては精密加工できる剛性材料であれば金属、セラミック、ガラス、樹脂を問うことはない。金属材料としては、例えばシリコン、ステンレス、チタンなどが考えられ、挿入する電解質がガラスのようなものであればアルミニウムでも構わない。ただし、金属を用いる際は、表面の電子伝導を抑えるため、酸化処理などの表面絶縁処理を行うことが望ましい。セラミックとしては、例えばアルミナ、シリカ、ジルコニア等の酸化物セラミックス、窒化珪素などの窒化物セラミックス、炭化珪素などの炭化物セラミックスなどが考えられる。またサイアロンのような酸窒化物も使用することができる。なお、一般にセラミックスといえは多結晶体であるが、単結晶体でも構わない。例えばサファイア基板などが考えられる。またガラスを用いる場合、その破壊靱性が問題となるため大きさが制限される可能性があるが、例えば石英ガラスなどの使用が考えられる。樹脂材料としては、剛性の大きいエンブラ材料が望ましい。たとえばポリエーテルエーテルケトン(例えば、ヴィクトレックス社のPEEK(登録商標))などが考えられる。しかしながら、これらに限定されるものではない。

[0020] 多孔質基材の熱伝導率は、 $1\text{W}/\text{mk}$ 以上にすることが望ましい。これにより、酸化剤極での酸化反応によって発生する熱を速やかに燃料極側へ伝えて、燃料電池反応を促進させ、出力特性をさらに向上することができる。

[0021] 多孔質基材の厚さは、 $10\sim 500\mu\text{m}$ の範囲にすることが望ましい。さらに好ましい範囲は、 $20\sim 100\mu\text{m}$ である。

[0022] このような多孔質基材に挿入される第1の電解質4には、弾性率の大きい材料として、無機材料のタングステン酸やリンタングステン酸などが挙げられる。さらに無機ガ

ラスでは、磷酸ガラスなどが考えられる。また有機材料でもスルホン酸基を有する炭化水素系樹脂(ポリスチレンスルホン酸、ポリエーテルケトンスルホン酸など)が考えられる。しかしながら、これらに限定されるものではない。

[0023] 一方、多孔質基材の表面を被覆する第2の電解質2a, 2bとしては、例えば、スルホン酸基を有する、パーフルオロスルホン酸重合体等のフッ素系樹脂(ナフィオン(デュポン社製商品名、登録商標)、フレミオン(商品名、旭硝子社製)等)が考えられる。しかしながら、これらに限定されるものではない。

[0024] 第1の電解質4と第2の電解質2a, 2bの好ましい組合せとして、第1の電解質4に無機電解質を使用し、かつ第2の電解質2a, 2bに有機高分子電解質を使用することが挙げられる。この構成により、燃料透過を抑制しつつ、燃料極及び酸化剤極に電解質膜を密着させることができるため、高い出力特性を得ることができる。また、無機電解質の中でも、燐を含む無機電解質が望ましい。これは、形成される燐酸イオン構造が、プロトン導電性に対し、効果的に作用するためと考えられる。

[0025] 図3には、このような電解質膜に触媒層とガス拡散層を密着させたMEAの断面図を示した。電解質膜5を挟んで空気極(酸化剤極)と燃料極が配置される。燃料極は、電解質膜5の片面に積層された燃料極触媒層6と、燃料極触媒層6に積層された燃料極ガス拡散層7とを備える。燃料極ガス拡散層7は、燃料極触媒層6に燃料を均一に供給する役割を果たすと同時に、燃料極触媒層6の集電体も兼ねている。一方、空気極は、電解質膜5の反対側の面に積層された空気極触媒層8と、空気極触媒層8に積層された空気極ガス拡散層9とを備える。空気極ガス拡散層9は、空気極触媒層8に酸化剤である酸素を均一に供給する役割を果たすと同時に、空気極触媒層8の集電体も兼ねている。そして、燃料極ガス拡散層7には、燃料極導電層(図示しない)が積層され、空気極ガス拡散層9には、空気極導電層(図示しない)が積層される。燃料極導電層および空気極導電層は、例えば、金などの導電金属材料からなるメッシュなどの多孔質層で構成される。

[0026] このようなMEAは、燃料電池に設置され、燃料供給と空気供給により電力を発現する。燃料電池は、その形態から大きく分けると、メタノール水溶液からなる燃料について、その量が一定になるようポンプで調整しながらMEAの燃料極へ供給する一方

、MEAの空気極に対しても空気をポンプで供給する方式からなるアクティブ型燃料電池と、MEAに気化したメタノールを自然供給で送り、一方空気極に対しても外部の空気を自然供給することで、ポンプ等の余計な機器を装備しないパッシブ型燃料電池がある。本発明による電解質膜はそのいずれにも用いることができ、その使用を制限するものではない。

[0027] また、本発明で使用可能な燃料はメタノールに限らず、例えば、エタノール、プロパノール、グリコール、ジメチルエーテル、蟻酸、これら化合物のうち少なくとも一種類を含む水溶液など、燃料電池に使用可能な燃料であれば特に限定されるものではない。

[0028] 次に、このようにして提供される本発明の電解質膜を設置した燃料電池で優れた出力特性が得られることを以下の実施例で説明する。

[0029] (実施例1)

図4に示す直接メタノール型燃料電池を以下のようにして作製した。

[0030] 電解質膜の形成を行った。まず、精密加工された剛性のある多孔膜を作製するため、シリコン基板を材料とし、以下の加工を行った。

[0031] 直径6インチのシリコン基板を用い、その表面にリソグラフィで、20mm角の領域内に10mm角で直径10 μ mの貫通孔が開口面積率55%で存在する領域がある多孔板が32枚取れるよう設計したマスクを作製した。このマスクを用い、シリコン基板表面に感光レジストをスピコート法で塗布した。レジストとしてOFPR5000を用い、これを二度塗りしてレジスト厚さ7 μ mを確保した。一回塗るごとに85°Cで6分間加熱し、レジストを密着させた。2回塗布し、2回目の加熱後はサイドリンス処理を行い、その後このリンス剤を除去するため、もう一度85°Cで6分間加熱した。このレジスト塗布したシリコン基板をリソグラフィにて露光し、現像することで設計どおりのパターンが転写されたシリコン基板を得た。このシリコン基板をボッシュエッチング法により、分解ガスとしてSF₆、C₄F₈ガスを用いてドライエッチングを行った。SF₆でシリコンをエッチングし、C₄F₈でエッチング孔の側面にポリマー処理が行われるようにした。エッチングレートは1分間に約2 μ mとし、1時間かけて100 μ m以上の深さまでエッチング孔の形成を行った。得られたシリコン基板をアッシング処理して表面の残留レジストを除去し、

さらに裏面からCMP (Chemical Mechanical Polishing) にて研磨を行い、厚さ50 μm の多孔体を得た。この多孔膜を20mmの領域にそって切断し、電解質膜用の多孔体とした。その後、この多孔体を、空気中で800℃にて熱処理し、その表面に電気絶縁層として酸化皮膜を生成させた。

[0032] 次に、この多孔体に、ゾルゲル法によって作製したリン酸カルシウムガラスゲルを減圧吸引法によって充填した。充填終了後、空気雰囲気中の電気炉で400℃まで加熱し、ゲルを電解質ガラス化した。一方でこの電解質ガラスの機械的特性測定用のサンプルを作製し、弾性率の測定を行った。その結果、弾性率は60～70GPaであることが明らかとなった。

[0033] この電解質ガラス(第1の電解質)が充填された多孔体膜に対し、その表面を慎重に研磨して表面に付着した電解質ガラスのみを除去し、シリコン基板表面の酸化層を十分に残した状態で、両面とも平滑面を出した。その平滑面の両面に、Dupont社製のDE2020:Nafion(登録商標)溶液を塗布し、平均厚さ10 μm 程度のNafion層を第2の電解質層として多孔板表面に配置した。Nafion層の弾性率は0.2～0.3GPaであり、電解質ガラスよりも弾性率が小さいことが明らかである。本発明における第1の電解質及び第2の電解質の弾性率は、各電解質を分析し、その具体的成分を特定することで各電解質固有の弾性率が判定され、判定された弾性率から両者の比較を行うことが可能である。

[0034] このようにして、多孔体1の貫通孔3に弾性率が高い第1の電解質4が充填され、その表面が弾性率の低い第2の電解質2a, 2bで被覆された電解質膜5を得た。また、第2の電解質2a, 2bは、多孔体1の貫通孔3に充填された第1の電解質4とも接触していた。

[0035] 一方、白金担持グラファイト粒子をDupont社製のDE2020とホモジナイザで混合してスラリーを作製し、これを空気極ガス拡散層9であるカーボンペーパーに塗布した。そして、これを常温で乾燥し、空気極ガス拡散層9に空気極触媒層8を積層した空気極を作製した。さらに白金ルテニウム合金微粒子を担持したカーボン粒子をDupont社製のDE2020とホモジナイザで混合してスラリーを作製し、これを燃料極ガス拡散層7であるカーボンペーパーに塗布した。そして、これを常温乾燥し、燃料極ガス拡散層7

に燃料極触媒層6を積層した燃料極を作製した。

[0036] その後、電解質膜5を、空気極および燃料極で挟持し、温度が120℃、圧力が10kgf/cm²の条件でプレスし、膜電極接合体(MEA)10を作製した。

[0037] 続いて、この膜電極接合体10を、空気および気化したメタノールを取り入れるための複数の開孔を有する金箔で挟み、空気極導電層11及び燃料極導電層12を形成した。なお、空気極導電層11及び燃料極導電層12には、上記複数孔を有する金箔の代わりに、例えば、金、ニッケルなどの金属材料からなる多孔質層(例えばメッシュ)または箔体、あるいはステンレス鋼(SUS)などの導電性金属材料に金などの良導電性金属を被覆した複合材などをそれぞれ使用することができる。

[0038] 上記した膜電極接合体(MEA)10、燃料極導電層12、空気極導電層11が積層された積層体を樹脂製の2つのフレーム13a、13bで挟み込んだ。なお、膜電極接合体10の空気極側と一方のフレーム13aとの間、膜電極接合体10の燃料極側と他方のフレーム13bとの間には、それぞれゴム製のOリング14を介在させてシールを施した。また、燃料極側のフレーム13bは、気液分離膜15を介して、液体燃料タンク16にネジ止めによって固定した。気液分離膜15には0.1mm厚さのシリコンシートを使用した。一方、空気極側のフレーム13a上には多孔質板を配置し、保湿層17を形成した。この保湿層17上には、空気取り入れのための空気導入口18(口径2.5mm、口数8個)が形成された厚さが2mmのステンレス板(SUS304)を配置してカバー19を形成し、ネジ止めによって固定した。

[0039] 上記したように形成された燃料電池の液体燃料タンク16に、液体燃料20として純メタノールを5ml注入し、温度25℃、相対湿度50%の環境で、開回路状態での電圧と、出力の最大値を電流値と電圧値から測定した。また、カバーの表面に取り付けた熱電対によって、燃料電池の表面温度の最大値を測定した。測定の結果を表1に示す。

[0040] (実施例2)

シリコン基板の厚さを100μmとした以外は、実施例1と同様に燃料電池を作製し、開回路状態での電圧と、出力の最大値を電流値と電圧値から測定した。また、カバーの表面に取り付けた熱電対によって、燃料電池の表面温度の最大値を測定した。

測定の結果を表1に示す。

[0041] (実施例3)

シリコン基板の厚さを20 μm とした以外は、実施例1と同様に燃料電池を作製し、開回路状態での電圧と、出力の最大値を電流値と電圧値から測定した。また、カバーの表面に取り付けた熱電対によって、燃料電池の表面温度の最大値を測定した。測定の結果を表1に示す。

[0042] (比較例1)

比較例1で使用した電解質膜の構成は、実施例1とまったく同様にSi多孔基板中に電解質ガラスが充填されているが、その一方でその両面とも電解質ガラスで覆われており、有機電解質はまったく塗布されていない構成となっている。電解質膜の試作工程については、無機電解質ガラスを除去せず有機電解質を塗布しないこと以外は、実施例1と全く同様である。

[0043] 得られた電解質膜を、実施例1と全く同様にして試作された空気極および燃料極で挟み込み、温度が120°C、圧力が10kgf/cm²の条件でプレスし、膜電極接合体(MEA)を作製した。この時点で、電解質膜表面の無機電解質ガラスにクラックを生じたが、そのまま固定した状態で、実施例1と全く同様にこの膜電極接合体を、空気および気化したメタノールを取り入れるための複数の開孔を有する金箔で挟み、燃料極導電層および空気極導電層を形成した。さらにそのままの状態を固定しながら、樹脂製の2つのフレームで挟み込んだ。なお、膜電極接合体の空気極側と一方のフレームとの間、膜電極接合体の燃料極側と他方のフレームとの間には、それぞれゴム製のOリングを介在させてシールを施した。続いて燃料極側のフレームは、気液分離膜を介して、液体燃料タンクにネジ止めによって固定した。気液分離膜には0.1mm厚さのシリコンシートを使用した。一方、空気極側のフレーム上には多孔質板を配置し、保湿層を形成した。この保湿層上には、実施例1で説明したのと同様な構成のステンレス板(SUS304)を配置してカバーとし、このカバーごとネジ止めによって固定した。

[0044] このようにして試作した燃料電池の液体燃料タンクに、実施例1と同様に純メタノールを5ml注入し、温度25°C、相対湿度50%の環境で、開回路状態での電圧と、出

力の最大値を電流値と電圧値から測定した。また、カバーの表面に取り付けた熱電対によって、燃料電池の表面温度の最大値を測定した。測定の結果を表1に示す。

[0045] (比較例2)

比較例2で使用した電解質膜の構成は、次の通りである。すなわち、多孔体については実施例1と同構成のものを作製して用い、その片面に、実施例1で記載されたゾルゲル方によって作製した磷酸カルシウムガラスゲルを厚さ $50\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、 400°C まで過熱して、片方の表面に磷酸ガラス膜を有する多孔板を得た。この多孔板に、ガラス膜を設置した面と逆の側からDupoint社製のDE2020:Nafion(登録商標)溶液を数回、真空含浸させ、多孔板表面までNafion膜が達するようにした。

[0046] 得られた電解質膜を、実施例1と全く同様にして試作された空気極および燃料極で挟み込み、温度が 120°C 、圧力が $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件でプレスし、膜電極接合体(MEA)を作製した。この時点で、電解質膜表面の無機電解質ガラスにクラックを生じたが、そのまま固定した状態で、実施例1と全く同様にこの膜電極接合体を、空気および気化したメタノールを取り入れるための複数の開孔を有する金箔で挟み、燃料極導電層および空気極導電層を形成した。さらにそのままの状態を固定しながら、樹脂製の2つのフレームで挟み込んだ。なお、膜電極接合体の空気極側と一方のフレームとの間、膜電極接合体の燃料極側と他方のフレームとの間には、それぞれゴム製のOリングを介在させてシールを施した。続いて燃料極側のフレームは、気液分離膜を介して、液体燃料タンクにネジ止めによって固定した。気液分離膜には 0.1mm 厚さのシリコンシートを使用した。一方、空気極側のフレーム上には多孔質板を配置し、保湿層を形成した。この保湿層上には、実施例1で説明したのと同様な構成のステンレス板(SUS304)を配置してカバーとし、このカバーごとネジ止めによって固定した。

[0047] このようにして試作した燃料電池の液体燃料タンクに、実施例1と同様に純メタノールを 5ml 注入し、温度 25°C 、相対湿度 50% の環境で、開回路状態での電圧と、出力の最大値を電流値と電圧値から測定した。また、カバーの表面に取り付けた熱電対によって、燃料電池の表面温度の最大値を測定した。測定の結果を表1に示す(実施例および比較例の測定結果の検討)

表1には、上記した実施例1～3および比較例1～2の測定結果を示す。

[表1]

表 1

	開回路電圧 (V)	最大出力 (mW / c m ²)	最高温度 (°C)
実施例 1	0. 5 7	1 2. 1	3 8. 5
実施例 2	0. 5 5	1 0. 0	3 6. 2
実施例 3	0. 5 6	1 1. 3	4 0. 2
比較例 1	0. 4 5	6. 8	2 7. 0
比較例 2	0. 4 6	7. 3	2 8. 1

[0048] 表1に示された測定結果から、出力の最大値は、実施例1～3の方が比較例1～2よりも高い値を示した。これによって、多孔膜に電解質を挿入した電解質膜において、その孔中に剛性の大きい電解質を挿入した場合、表面には剛性の低い電解質を配置することで、出力が向上することが明らかとなった。

[0049] この特性差は、電解質膜と電極の密着度合いが発電系全体のインピーダンスに影響していることに起因していると考えられる。電解質膜表面が剛性の大きい電解質のみで構成された場合、電極との密着性が低下し、出力特性が低下したものと考えられる。

[0050] 上記したように、多孔膜に電解質を挿入した電解質膜において、その表面部には多孔内に挿入された電解質よりも剛性の低い電解質を配することによって、高出力の燃料電池を提供できることが明らかになった。

[0051] なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。例えば、上記した説明では、燃料電池の構成として膜電極接合体(MEA)の下部に燃料貯

蔵部を有する構造で説明したが、燃料収容部から膜電極接合体への燃料の供給は流路を配して接続された構造であってもよい。また、燃料電池本体の構成としてパッシブ型の燃料電池を例に挙げて説明したが、アクティブ型の燃料電池、さらには燃料供給など一部にポンプ等を用いたセミパッシブと称される型の燃料電池に対しても本発明を適用することができる。セミパッシブ型の燃料電池は、燃料収容部から膜電極接合体に供給された燃料は発電反応に使用され、その後に循環して燃料収容部に戻されることはない。セミパッシブ型の燃料電池は、燃料を循環しないことから、アクティブ方式とは異なるものであり、装置の小型化等を損なうものではない。また、セミパッシブ型の燃料電池は、燃料の供給にポンプを使用しており、内部気化型のような純パッシブ方式とも異なる。なお、このセミパッシブ型の燃料電池では、燃料収容部から膜電極接合体への燃料供給が行われる構成であればポンプに代えて燃料遮断バルブを配置する構成とすることも可能である。この場合には、燃料遮断バルブは、流路による液体燃料の供給を制御するために設けられる。

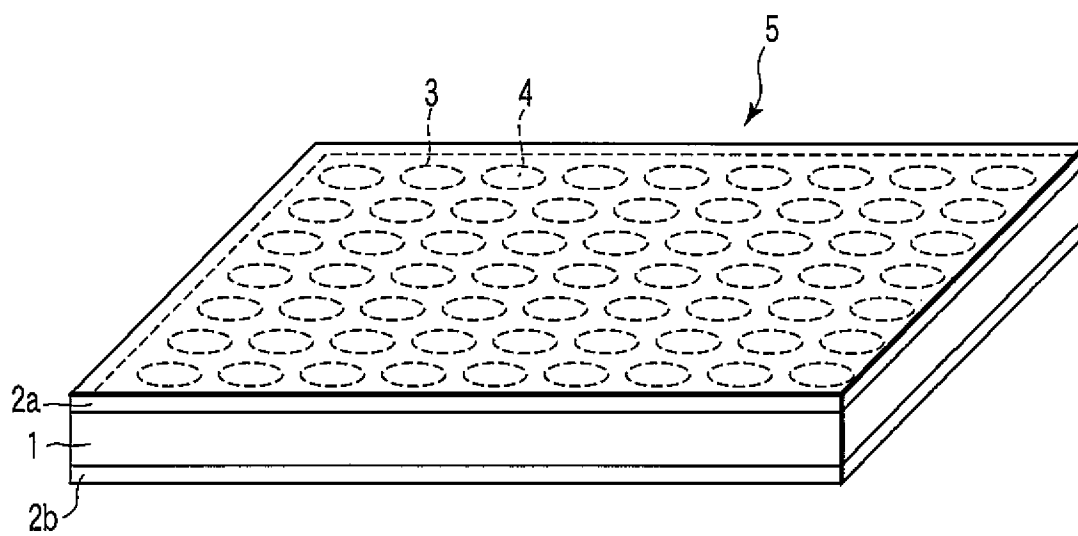
産業上の利用可能性

[0052] 本発明によれば、出力特性の向上した燃料電池が提供される。

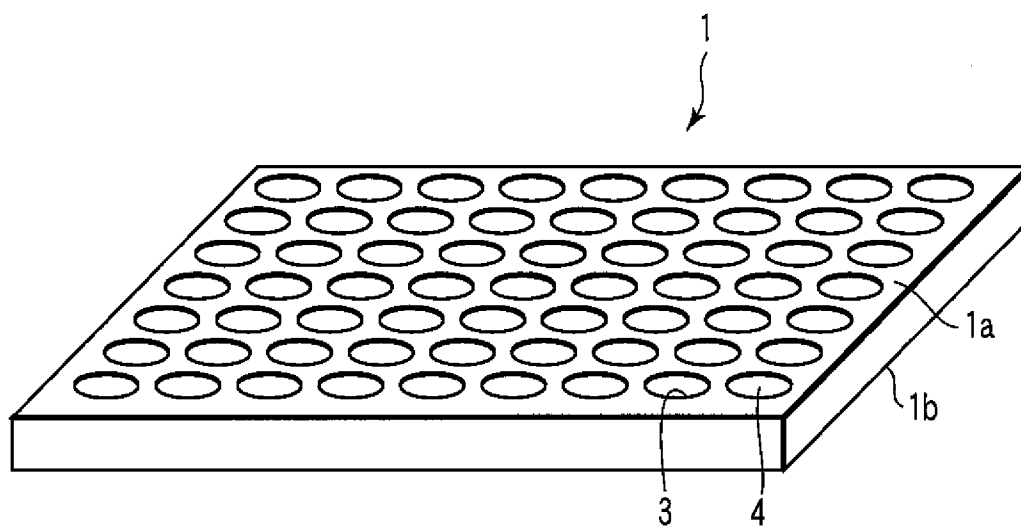
請求の範囲

- [1] 燃料極と、酸化剤極と、前記燃料極および前記酸化剤極の間に配置された電解質膜とを具備する燃料電池であって、
- 前記電解質膜は、多孔質基材と、前記多孔質基材の孔に充填された第1の電解質と、前記多孔質基材の表面を被覆する第2の電解質とを含み、前記第1の電解質が前記第2の電解質よりも高い弾性率を有する。
- [2] 前記多孔質基材は、剛性を有する請求項1記載の燃料電池。
- [3] 前記多孔質基材は、少なくとも表面が絶縁材料から形成されている請求項1記載の燃料電池。
- [4] 前記第1の電解質が無機電解質であり、かつ前記第2の電解質が有機高分子電解質からなる請求項1記載の燃料電池。
- [5] 前記無機電解質が燐を含む材料である請求項4記載の燃料電池。
- [6] 前記第2の電解質は、前記多孔質基材に充填された第1の電解質と接するように前記多孔質基材の表面を被覆している請求項1記載の燃料電池。

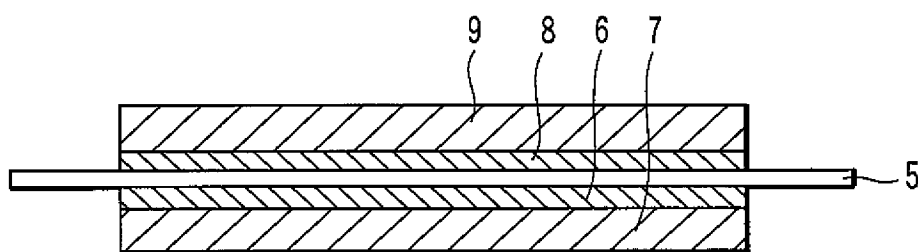
[図1]



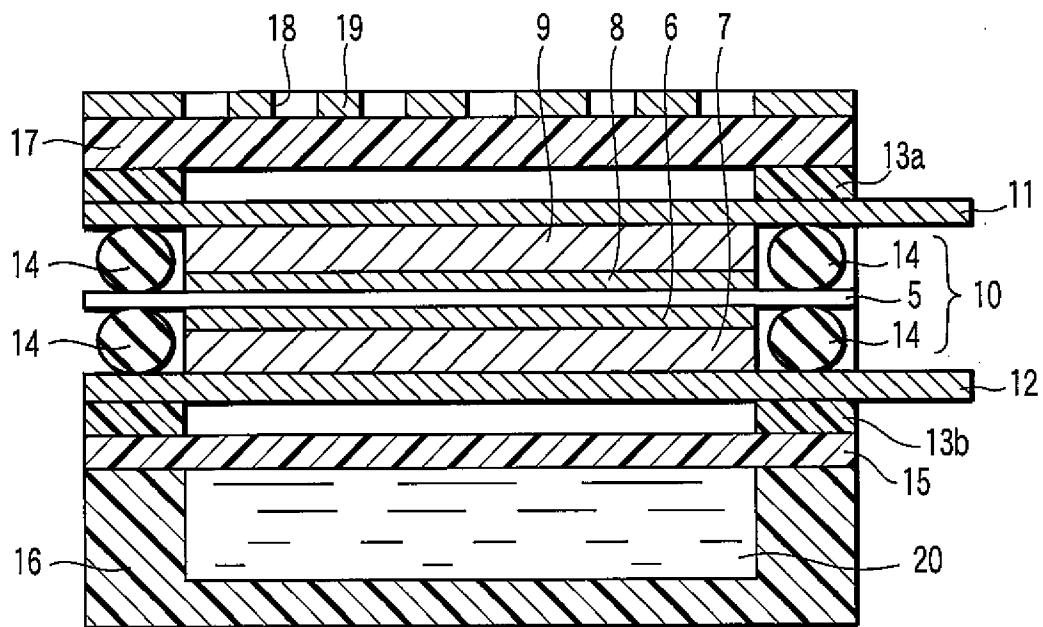
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01) i, H01M8/10(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/02, H01M8/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-268032 A (Toagosei Co., Ltd.), 29 September, 2005 (29.09.05), Full text (Family: none)	1-3, 6 4-5
Y	JP 2005-310606 A (Toyota Motor Corp.), 04 November, 2005 (04.11.05), Full text & WO 05/104276 A1	1-6
Y	JP 2001-102071 A (Toshiba Corp.), 13 April, 2001 (13.04.01), Full text (Family: none)	4-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2007 (05.04.07)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2007 (17.04.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054199

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-193089 A (Toyobo Co., Ltd.), 08 July, 2004 (08.07.04), Full text & US 2005/95486 A1 & EP 1477515 A1 & WO 03/68853 A1	1-6
Y	JP 2002-298867 A (Honda Motor Co., Ltd.), 11 October, 2002 (11.10.02), Full text & US 2004/96717 A1 & WO 02/82572 A1	1-6
A	JP 2002-75406 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Full text & US 2002/150811 A1 & EP 1326296 A1 & WO 02/19454 A1	1-6
A	JP 2004-217921 A (Tokuyama Corp.), 05 August, 2004 (05.08.04), Full text & US 2004/137297 A1	1-6
A	WO 00/54351 A1 (Center for Advanced Science and Technology Incubation, Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), Full text & EP 1202365 A1	1-6
A	JP 2004-6306 A (NEC Corp.), 08 January, 2004 (08.01.04), Full text & US 2005/112448 A1 & WO 03/88386 A1	1-6
P,X	JP 2006-73235 A (Ube Industries, Ltd.), 16 March, 2006 (16.03.06), Full text (Family: none)	1-3,6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2005-268032 A（東亜合成株式会社）2005.09.29, 全文 （ファミリーなし）	1-3, 6 4-5
Y	JP 2005-310606 A（トヨタ自動車株式会社）2005.11.04, 全文 & WO 05/104276 A1	1-6
Y	JP 2001-102071 A（株式会社東芝）2001.04.13, 全文 （ファミリーなし）	4-5

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 4 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

原 賢一

4 X

9 0 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-193089 A (東洋紡績株式会社) 2004. 07. 08, 全文 &US 2005/95486 A1&EP 1477515 A1&WO 03/68853 A1	1-6
Y	JP 2002-298867 A (本田技研工業株式会社) 2002. 10. 11, 全文 &US 2004/96717 A1&WO 02/82572 A1	1-6
A	JP 2002-75406 A (三洋電機株式会社) 2002. 03. 15, 全文 &US 2002/150811 A1&EP 1326296 A1&WO 02/19454 A1	1-6
A	JP 2004-217921 A (株式会社トクヤマ) 2004. 08. 05, 全文 &US 2004/137297 A1	1-6
A	WO 00/54351 A1 (株式会社先端科学技術インキュベーションセンタ ー) 2000. 09. 14, 全文&EP 1202365 A1	1-6
A	JP 2004-6306 A (日本電気株式会社) 2004. 01. 08, 全文 &US 2005/112448 A1&WO 03/88386 A1	1-6
PX	JP 2006-73235 A (宇部興産株式会社) 2006. 03. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6