

(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2010-536151

(P2010-536151A)

(43) 公表日 平成22年11月25日 (2010.11.25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E	5 G 3 0 1
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/02 P	5 H 0 1 8
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 8/10	5 H 0 2 6
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M	
	HO 1 M 4/86 H	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2010-520047 (P2010-520047)
 (86) (22) 出願日 平成20年7月11日 (2008.7.11)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年3月17日 (2010.3.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/069730
 (87) 国際公開番号 W02009/020734
 (87) 国際公開日 平成21年2月12日 (2009.2.12)
 (31) 優先権主張番号 11/889, 105
 (32) 優先日 平成19年8月9日 (2007.8.9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (71) 出願人 501456515
 ザ ペン ステート リサーチ ファウン
 デーション
 アメリカ合衆国 16802 ペンシルベ
 ニア州 ユニヴァースティ パーク オー
 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
 (74) 代理人 100133798
 弁理士 江川 勝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直接酸化型燃料電池の炭化水素系膜電極接合体用電極

(57) 【要約】

導電性ガス拡散層、触媒層、およびプロトン伝導層をこの順番で含む、直接酸化型燃料電池用電極。そのようなタイプのカソード電極およびアノード電極を含み、このカソード電極およびアノード電極が、プロトン伝導性を有する高分子電解質膜を、各電極のプロトン伝導層が、前記高分子電解質膜の対向する表面と接するように挟持している、膜電極接合体。また、この膜電極接合体を製造する方法が開示されている。

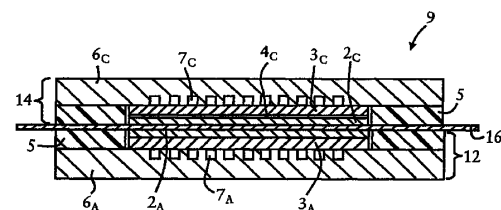


FIG. 2

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- (a) 導電性ガス拡散層、
 - (b) 触媒層、および
 - (c) プロトン伝導層、
- をこの順番に具備する、膜電極接合体用電極。

【請求項 2】

前記プロトン伝導層が、少なくとも 1 種のアイオノマーを含む、請求項 1 記載の電極。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 種のアイオノマーが、フッ化アイオノマー、スルホン化ポリスチレンアイオノマー、スルホン化ポリ(エーテルケトンケトン)アイオノマー、スルホン化ポリイミドアイオノマー、およびスルホン化ポリ(アリーレンエーテルスルホン)アイオノマーからなる群より選択される、請求項 2 記載の電極。

10

【請求項 4】

前記プロトン伝導層が、約 0.1 ~ 約 5 μm の厚みを有する、請求項 1 記載の電極。

【請求項 5】

前記導電性ガス拡散層が、多孔性カーボン系材料および支持体材料を含む、請求項 1 記載の電極。

【請求項 6】

前記触媒層が電気化学的酸化反応を行うようになされており、前記電極がアノード電極である、請求項 1 記載の電極。

20

【請求項 7】

前記触媒層が電気化学的還元反応を行うようになされており、前記電極がカソード電極である、請求項 1 記載の電極。

【請求項 8】

(d) 前記ガス拡散層と前記触媒層との間に介在する疎水性の微多孔層、をさらに具備する、請求項 7 記載の電極。

【請求項 9】

前記微多孔層が、多孔性の導電性材料および疎水性材料を含む、請求項 8 記載の電極。

【請求項 10】

30

(a) 相対向する第 1 および第 2 の表面を有する、プロトン伝導性の高分子電解質膜、
(b) 触媒層を含み、前記第 1 の表面に隣接するアノード電極、および
(c) 触媒層を含み、前記第 2 の表面に隣接するカソード電極、を具備する膜電極接合体であって、

(d) 前記触媒層の少なくとも一方と前記高分子電解質膜との間に介在するプロトン伝導層、をさらに具備する膜電極接合体。

【請求項 11】

前記触媒層のそれぞれと前記高分子電解質膜との間に介在するプロトン伝導層、を具備する請求項 10 記載の膜電極接合体。

【請求項 12】

40

前記プロトン伝導層が、少なくとも 1 種のアイオノマーを含む、請求項 10 記載の膜電極接合体。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 種のアイオノマーが、フッ化アイオノマー、スルホン化ポリスチレンアイオノマー、スルホン化ポリ(エーテルケトンケトン)アイオノマー、スルホン化ポリイミドアイオノマー、およびスルホン化ポリ(アリーレンエーテルスルホン)アイオノマーからなる群より選択される、請求項 12 記載の膜電極接合体。

【請求項 14】

前記プロトン伝導層が、約 0.1 ~ 約 5 μm の厚みを有する、請求項 12 記載の膜電極接合体。

50

【請求項 15】

前記高分子電解質膜が、炭化水素系高分子材料のシートを含む、請求項 10 記載の膜電極接合体。

【請求項 16】

前記炭化水素系高分子材料が、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトン)(「SPEEK」)、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトンケトン)(「SPEEKK」)、スルホン化ポリ(アリーレンエーテルスルホン)(「SPES」)、スルホン化ポリ(アリーレンエーテルベンゾニトリル)、スルホン化ポリイミド(「SPI」)、スルホン化ポリスチレン、およびスルホン化ポリ(スチレン-b-イソブチレン-b-スチレン)(「S-SIBS」)からなる群より選択される、請求項 15 記載の膜電極接合体。

10

【請求項 17】

前記高分子電解質膜が、約 25 ~ 約 200 μm の厚みを有する、請求項 16 記載の膜電極接合体。

【請求項 18】

請求項 10 記載の膜電極接合体を具備する、直接酸化型燃料電池。

【請求項 19】

請求項 18 記載の直接酸化型燃料電池、およびメタノール(MeOH)燃料の供給源を具備する、直接メタノール(MeOH)燃料電池システム。

【請求項 20】

(a) カソード電極およびアノード電極の少なくとも一方の触媒層に、プロトン伝導層を形成する工程、および

20

(b) 高分子電解質膜を、前記カソード電極と前記アノード電極との間に、少なくとも一方のプロトン伝導層が前記高分子電解質膜と接するように配置する工程、を含む、膜電極接合体の製造方法。

【請求項 21】

前記工程(a)が、前記触媒層のそれぞれにプロトン伝導層を形成する工程を含み、

前記工程(b)が、前記高分子電解質膜を、前記カソード電極および前記アノード電極との間に、前記プロトン伝導層が前記高分子電解質膜の相対向する表面とそれぞれ接するように配置する工程を含む、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

30

前記工程(a)が、少なくとも 1 種のアイオノマーを含むプロトン伝導層を形成する工程を含む、請求項 20 記載の方法。

【請求項 23】

前記工程(a)が、フッ化アイオノマー、スルホン化ポリスチレンアイオノマー、スルホン化ポリ(エーテルケトンケトン)アイオノマー、スルホン化ポリイミドアイオノマー、およびスルホン化ポリ(アリーレンエーテルスルホン)アイオノマーからなる群より選択されるアイオノマーを形成する工程を含む、請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】

前記工程(b)が、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトン)(「SPEEK」)、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトンケトン)(「SPEEKK」)、スルホン化ポリ(アリーレンエーテルスルホン)(「SPES」)、スルホン化ポリ(アリーレンエーテルベンゾニトリル)、スルホン化ポリイミド(「SPI」)、スルホン化ポリスチレン、およびスルホン化ポリ(スチレン-b-イソブチレン-b-スチレン)(「S-SIBS」)からなる群より選択される炭化水素系高分子材料を含む、高分子電解質膜を用意する工程を含む、請求項 20 記載の方法。

40

【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、および燃料電池の膜電極接合体に用いられる電極に関する。より詳細には、本開示は、直接メタノール燃料電池などの直接酸化

50

型燃料電池用の、炭化水素系高分子電解質膜を含む、膜電極接合体に用いられる電極、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

直接酸化型燃料電池（以下、「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（「MeOH」）、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、携帯情報端末など）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。

10

【0003】

DOFCシステムの一例は、直接メタノール型燃料電池（以下、「DMFC」）である。DMFCは、一般に、アノードと、カソードと、それらの間に配置されたプロトン伝導性高分子電解質膜（以下、「PEM」）とを有する膜電極接合体（以下、「MEA」）を利用する。PEMの代表例は、疎水性フッ化炭素主鎖と、親水性の高いペンダント基であるスルホン酸基（ SO_3H ）を含むパーフルオロエーテル側鎖と、を有する、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り、例えば、ナフィオン（登録商標）（ナフィオン（登録商標）は、デュポン社の登録商標である）などが挙げられる。スルホン酸基の加水分解された形（ $\text{SO}_3^-\text{H}_3\text{O}^+$ ）は、 H_2O にさらされると、膜のプロトン（ H^+ ）輸送を効果的に行うと同時に、熱的、化学的、酸化的安定性を与える。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、通常、PtまたはRu金属系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。

20

【0004】

【化1】



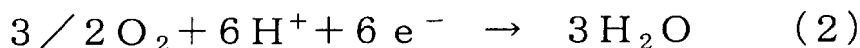
30

【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してカソードに進む。カソードでは、プロトン、電子、および通常空気から得られる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】

【化2】



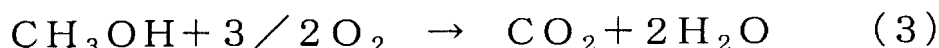
40

【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】



50

【 0 0 0 9 】

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、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。

【 発 明 の 概 要 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 1 0 】

しかし、上述のようなDMFCシステムなどのDOFCシステムで非常に高濃度の燃料を利用するためには、酸化剤の化学量論比を小さくする、すなわち、上記式(2)に示される反応のための、カソードへの酸化剤(空気)の流れを低下させる必要がある。さらに、カソードの運転を最適化して、カソード上またはその付近で形成された水などの液体の生成物を除去し、カソードで大量のフラッシングが発生しないようにしなければならない。

10

【 0 0 1 1 】

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(例、ナフィオン(登録商標))には、DOFCにおいてPEMとして利用された場合、上記のような特有の利点があるものの、これをPEMとして利用した従来のDMFCには、メタノール(CH_3OH)の一部がPEM内を透過し、アノードからカソードへ到達するという欠点があり、このような透過したメタノールは、「クロスオーバーメタノール」と呼ばれている。このクロスオーバーメタノールがカソードで化学的に(すなわち、電気化学的にではなく)酸素と反応することにより、燃料利用率およびカソード電位が低下し、燃料電池の発電量がその分減少する。したがって、従来から、メタノールクロスオーバー、およびメタノールクロスオーバーによる不利な影響を抑制するために、DMFCシステムにおいて、アノード反応に、過度に希釈された(3~6体積%)メタノール溶液が用いられている。しかし、そのようなDMFCシステムには、可搬型システムにかなりの量の水を搭載する必要があり、これによってシステムのエネルギー密度が減少するという問題がある。

20

【 0 0 1 2 】

上記の観点から、DMFCのPEMは、高いプロトン(すなわち、 H^+)伝導性および低いメタノールクロスオーバー率を有することが望ましいと考えられる。しかし、不都合なことに、現在利用可能な最先端のパーフルオロ化PEMは、メタノールクロスオーバー率が相対的に高く、これによって、カソードでの混合電位の発生や燃料効率の低下による、燃料電池性能に対する悪影響が生じる。したがって、これに代わるPEMとして、プロトン伝導性の低下が最小限で、メタノールクロスオーバー率がより低いPEMを開発することに多大な研究努力がなされている。これに関し、炭化水素系PEMは、これらの特質を達成する上で有望であることが証明されており、炭化水素系PEMの中には、低いメタノールクロスオーバー率を示し、その他にも優れた化学的、機械的安定性などの好ましい特質を示すものもある。例えば、T. Yamaguchi et al.により、Electrochemistry Communications, 第7巻, 730~734頁(2005)、およびJ. Membrane Science, 第214巻, 283~292頁(2003)に開示された、細孔フィリング型炭化水素系PEMを参照されたい。しかし、それらの相対的に低いプロトン伝導性および高い膜抵抗は、高い電力密度を得る上で制約となる。さらに、炭化水素系PEMは、ナフィオン(登録商標)を用いたアイオノマー結合型電極とは相性が悪く、膜と電極との間の界面抵抗を増加させる。さらに、通常利用されている転写ホットプレス法により、触媒層を膜に転写する時に問題が発生する。すなわち、異質のPEMを、従来のナフィオン(登録商標)結合型電極と共に用いて、通常の転写ホットプレスまたは被覆を行った場合、膜-電極間の剥離、セル抵抗の著しい増加などの不具合が見られた。

30

40

【 0 0 1 3 】

上記の観点から、炭化水素膜ベースのMEAおよびDOFC/DMFCシステムに用いられる、改良された電極、およびその製造方法が明らかに必要である。

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

50

【 0 0 1 4 】

本開示の利点としては、膜電極接合体 (M E A) 用の改良された電極およびその製造方法が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

本開示の他の利点は、この改良された電極を含む M E A および本開示により提供される M E A を含む、改良された D O F C および D M F C である。

【 0 0 1 6 】

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がなされており、以下を検討することにより当業者に一部明らかになるであろうし、また本開示を実施することにより一部理解されるであろう。これらの利点は、添付の特許請求の範囲に詳しく記載されているように実現および入手することができる。

10

【 0 0 1 7 】

本開示の一観点によれば、上記利点およびその他の利点は、

- (a) 導電性ガス拡散層 (G D L)、
- (b) 触媒層、および
- (c) プロトン伝導層、

をこの順番に具備する、膜電極接合体 (M E A) 用電極により一部達成される。

【 0 0 1 8 】

本開示の好ましい態様においては、前記プロトン伝導層が、約 0 . 1 ~ 約 5 μ m の厚みを有し、少なくとも 1 種のアイオノマーを含む。前記少なくとも 1 種のアイオノマーは、フッ化アイオノマー、スルホン化ポリスチレンアイオノマー、スルホン化ポリ (エーテルケトンケトン) アイオノマー、スルホン化ポリイミドアイオノマー、およびスルホン化ポリ (アリーレンエーテルスルホン) アイオノマーからなる群より選択することができる。前記アイオノマーは、フッ化アイオノマーであることが好ましい。前記導電性 G D L は、多孔性カーボン系材料および支持体材料を含んでもよい。

20

【 0 0 1 9 】

本開示の態様においては、前記触媒層が電気化学的酸化反応を行うようになされている時は、前記電極がアノード電極であり、前記触媒層が電気化学的還元反応を行うようになされている時は、前記電極がカソード電極である。

【 0 0 2 0 】

本開示の態様によれば、前記電極は、

(d) 前記 G D L と前記触媒層との間に介在する疎水性の微多孔層 (M P L) であって、多孔性の導電性材料および疎水性材料を含む M P L をさらに具備してもよい。

30

【 0 0 2 1 】

本開示の別の観点は、

- (a) 相対向する第 1 および第 2 の表面を有する、プロトン伝導性の高分子電解質膜 (P E M)、
- (b) 触媒層を含み、前記第 1 の表面に隣接するアノード電極、および
- (c) 触媒層を含み、前記第 2 の表面に隣接するカソード電極、を具備する膜電極接合体 (M E A) であって、
- (d) 前記触媒層の少なくとも一方と前記 P E M との間に介在するプロトン伝導層、をさらに具備する。

40

【 0 0 2 2 】

前記触媒層のそれぞれと前記 P E M との間にプロトン伝導層が介在しており、前記プロトン伝導層が、約 0 . 1 ~ 約 5 μ m の厚みを有し、少なくとも 1 種のアイオノマーを含むことが好ましい。前記少なくとも 1 種のアイオノマーは、フッ化アイオノマー、スルホン化ポリスチレンアイオノマー、スルホン化ポリ (エーテルケトンケトン) アイオノマー、スルホン化ポリイミドアイオノマー、およびスルホン化ポリ (アリーレンエーテルスルホン) アイオノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種のフッ化アイオノマーであることが好ましい。前記 P E M は、約 2 5 ~ 約 2 0 0 μ m の厚みを有し、スルホン化ポリ (

50

エーテルエーテルケトン) (「S P E E K」)、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトンケトン) (「S P E E K K」)、スルホン化ポリ(アリーレンエーテルスルホン) (「S P E S」)、スルホン化ポリ(アリーレンエーテルベンゾニトリル)、スルホン化ポリイミド(「S P I」)、スルホン化ポリスチレン、およびスルホン化ポリ(スチレン - b - イソブチレン - b - スチレン) (「S - S I B S」)などの、炭化水素系高分子材料のシートを含むことが好ましい。

【0023】

本開示のさらに別の観点は、上記記載のM E Aを具備する、改良された直接酸化型燃料電池(D O F C)、ならびに、この改良されたD O F CおよびM e O H燃料の供給源を具備する、直接メタノール(M e O H)燃料電池(D M F C)システムである。

10

【0024】

本開示のさらなる観点は、

(a) カソード電極およびアノード電極の少なくとも一方の触媒層に、プロトン伝導層を形成する工程と、

(b) 高分子電解質膜(P E M)を、前記カソード電極と前記アノード電極との間に、少なくとも一方のプロトン伝導層が前記P E Mと接するように配置する工程と、を含む、膜電極接合体(M E A)の製造方法である。

【0025】

前記工程(a)が、前記触媒層のそれぞれにプロトン伝導層を形成する工程を含み、前記工程(b)が、前記P E Mを、前記カソード電極と前記アノード電極との間に、前記プロトン伝導層が前記P E Mの相対向する表面とそれぞれ接するように配置する工程を含むことが好ましい。ここで、前記工程(b)が、少なくとも1種のアイオノマーを含むプロトン伝導層を形成する工程を含み、前記少なくとも1種のアイオノマーが、フッ化アイオノマー、スルホン化ポリスチレンアイオノマー、スルホン化ポリ(エーテルケトンケトン)アイオノマー、スルホン化ポリイミドアイオノマー、およびスルホン化ポリ(アリーレンエーテルスルホン)アイオノマーからなる群より選択される、少なくとも1種のフッ化アイオノマーであることが好ましく、前記工程(b)が、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトン) (「S P E E K」)、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトンケトン) (「S P E E K K」)、スルホン化ポリ(アリーレンエーテルスルホン) (「S P E S」)、スルホン化ポリ(アリーレンエーテルベンゾニトリル)、スルホン化ポリイミド(「S P I」)、スルホン化ポリスチレン、およびスルホン化ポリ(スチレン - b - イソブチレン - b - スチレン) (「S - S I B S」)からなる群より選択される炭化水素系高分子材料を含む、P E Mを用意する工程を含むことが好ましい。

20

30

【0026】

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。理解されるとおり、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。

40

【0027】

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】

【0028】

【図1】高濃度メタノール燃料で運転することができるD O F Cシステム、すなわちD M

50

F Cシステムの、簡略化された概略図である。

【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MEAの、代表的な構成の概略断面図である。

【図3】約 $62\mu\text{m}$ の厚みの炭化水素系PEMを含むMEAであって、薄いプロトン伝導層を有するMEA(A1)および有さないMEA(R1)をそれぞれ備えたDMFCを、 2M MeOH を用い、 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で 60°C で運転した時の、DMFCの定常の電氣的性能を比較する図である。

【図4】約 $30\mu\text{m}$ の厚みの細孔フィリング型炭化水素系PEMを含むMEAであって、薄いプロトン伝導層を有するMEA(A2)および有さないMEA(R2)をそれぞれ備えたDMFCを、 2M MeOH を用い、 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で 60°C で運転した時の、DMFCの定常の電氣的性能を比較する図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0029】

本開示は、例えば、約 $2\sim 25\text{M MeOH}$ 溶液を燃料とするDMFCおよびDMFCシステムのような、高濃度燃料で運転するDOFCおよびDOFCシステムなどの、電力変換効率が高い燃料電池および燃料電池システムに関する。さらに本開示は、燃料電池用の電極/電極組立体に用いられる改良されたPEM、およびその製造方法に関する。

【0030】

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の一例示の実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日提出の同時係属出願である、2006年6月29日に公開された米国特許出願公開第2006-0141338A1号において開示されている。)

20

【0031】

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PEM16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サーペンタイン流路を有するバイポーラ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およびバイポーラ板が、交互に層状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よって挟持され、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。

30

【0032】

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。

40

【0033】

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、すなわちカソード電池スタックで、式(2)で表すような電気化学反応によって生成された水が、そこからカソード排出口ないし出口ポート/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(MeOH)、 H_2O 、お

50

よびCO₂ガスが、MEA9のアノード側ないしアノード電池スタックから、アノード排出口ないし出口ポート/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状の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、システム10からの水蒸気の流出が最小限に抑えられる。

【0034】

システム10の運転中に、上記の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る液相の水の量を最大にすると共に、電気化学的に生成される蒸気相の水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の制御は、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(以下、「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行うことができる。ECU40が、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、図示せず)から入力信号を受け取り、カソード排気中の液状水相を最大にし、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することにより、MEA2のカソードで生成および排出された水蒸気を凝縮する水凝縮器の必要性が小さくなるかあるいは不要となる。さらにECU40は、起動時に、最小設定値を上回る値に酸化剤の化学量論比を制御し、燃料電池内に過剰な水が蓄積しないようにすることができる。

10

20

【0035】

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。

【0036】

上述のように、カソード排水、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は、液相と気相とに仕切られ、各相での水の相対量は、温度と空気流量によって主に制御される。酸化剤の流量または酸化剤の化学量論比を十分小さくすることにより、液体の水の量を最大にすることができ、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は自動的にシステム内に取り込まれる(すなわち、外部凝縮器用いる必要がない)ので、アノードでの電気化学反応に用いられるに十分な量の液体の水が高濃度燃料(例えば約5Mより高濃度の溶液)と結合される。したがって、燃料の濃度および貯蔵容量を最大にすると同時に、システム全体を小型化することができる。水の回収には、例えば、二酸化炭素ガスとメタノール水溶液とを分離するために一般的に用いられる気液分離器など、適切な任意の従来型の気液分離器28を用いることができる。

30

【0037】

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、PEM16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対の電極(アノード12およびカソード14)とを含む。一般的なPEM材料としては、上記のようなパーフルオロスルホン酸基を有するフッ化ポリマー、またはポリ(アリーレンエーテルエーテルケトン)(以下、「PEEK」)などの炭化水素ポリマーが挙げられる。PEMは、例えば約25~約200μm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(Pt)またはルテニウム(Ru)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バイポーラ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。

40

【0038】

50

上述のように、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状水相を最大にし、かつカソード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必要とする。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。

【0039】

【数1】

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

10

【0040】

ここで、 ξ_c は酸化剤の化学量論比、 γ は燃料供給源における水の燃料に対する比、 p_{sat} は燃料電池温度に対応する飽和水蒸気圧、 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 の、運転電流密度と燃料(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} との和に対する比として定義される燃料効率である。

【0041】

【数2】

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

20

【0042】

酸化剤の化学量論比をそのように制御することにより、任意の運転条件下で、DMFCにおける適切な水のバランス(すなわち、アノード反応のための十分な水)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 から運転点の60 まで上昇する場合、対応する p_{sat} は、最初は低いので、システム内で水が過剰に蓄積し、液体の水により電池フラッドイングが発生するのを回避するため、大きな酸化剤化学量論比(流量)を用いる必要がある。電池温度が上昇していくにつれ、式(4)に従い、酸化剤の化学量論比(例えば、空気流量)を小さくしていてもよい。

30

【0043】

なお、上記説明においては、MEA9において電気化学反応により生成され、気液分離器28に供給される液体(例えば、水)の量は、基本的に一定であり、したがって、ポンプ24および導管区分25、23''および23'''を介してアノード12の入口に戻される液状生成物の量も基本的に一定であり、燃料容器またはカートリッジ18からの濃厚な液体燃料19と適切な比率で混合されて、理想的な濃度の燃料をアノード12に供給する、と仮定したが、これが必要とされるものではない。

40

【0044】

次に図2を参照すると、図2は、MEA9の代表的な構成の概略断面図を示し、図中にはMEA9の様々な構成要素がより詳細に図示されている。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PEM16を挟んでいる。アノード電極12は、PEM16から順番に、PEM16に接する金属系触媒層2_A、およびその上にあるガス拡散層(以下、「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に接する金属系触媒層2_C、(2)介在する疎水性微多孔層(以下、「MPL」

50

） 4_C 、および（３）その上にあるガス拡散媒体（以下、「 GDM 」） 3_C を備える。 $GDL\ 3_A$ および $GDM\ 3_C$ はそれぞれ、ガス透過性および導電性を有しており、カーボン粉末およびフッ化樹脂を含む多孔性カーボン系の材料と、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からなる支持体と、で構成してもよい。金属系触媒層 2_A および 2_C は、例えば、 Pt または Ru を含むものであってもよい。 $MPL\ 4_C$ は、カーボンブラックなどの導電性粉末と $PTFE$ などの疎水性材料とからなる複合材料で形成してもよい。

【0045】

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 $PEM\ 16$ に対して機械的に固定することにより、 $MEA\ 9$ は完成する。図示のとおり、アノードセパレータ 6_A およびカソードセパレータ 6_C はそれぞれ、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の流路 7_A および 7_C を備えている。最後に、 $MEA\ 9$ には、燃料および酸化剤が接合体の外部へ漏れるのを防止するためのガスケット 5 が、カソード電極およびアノード電極の縁周辺に設けられている。ガスケット 5 としては、一般的に、 O リング、ゴムシート、あるいは弾性ポリマー材料および硬質ポリマー材料からなる複合シートで作られる。

【0046】

上述のように、従来の $DMFC$ には、メタノール（ CH_3OH ）燃料の一部が、 $MEA\ 9$ の $PEM\ 16$ を透過し、アノード 12 からカソード 14 に到達する、という欠点があり、このような透過したメタノールは、「クロスオーバーメタノール」と呼ばれている。このクロスオーバーメタノールがカソード 12 で酸素と化学的に（すなわち、電気化学的ではなく）反応することにより、燃料利用率およびカソード電位が低下し、燃料電池の発電量がその分減少する。

【0047】

上記の点から、 $DMFC$ の PEM が、高いプロトン（すなわち、 H^+ ）伝導性および低いメタノールクロスオーバー率を有することが望ましいと考えられる。しかし、不都合なことに、現在利用可能な最先端のパーフルオロ化された電解質膜は、メタノールクロスオーバー率が相対的に高く、これによって、カソードでの混合電位の発生や燃料効率の低下による、燃料電池性能に対する悪影響が生じる。したがって、これに代わる PEM として、プロトン伝導性の低下が抑制された、メタノールクロスオーバー率がより低い PEM を開発することに多大な研究努力がなされている。これに関し、炭化水素系 PEM は、これらの特質を達成する上で有望であることが証明されており、炭化水素系 PEM の中には、低いメタノールクロスオーバー率を示し、その他にも優れた化学的、機械的安定性などの好ましい特質を示すものもある。しかし、それらの相対的に低いプロトン伝導性および高い膜抵抗は、高い電力密度を得る上で制約となる。さらに、炭化水素系 PEM は、ナフィオン（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アイオノマー結合型電極とは相性が悪く、膜と電極との間の界面抵抗を増加させる。さらに、通常利用されている転写ホットプレス法により、触媒層を膜に転写する時に問題が発生する。

【0048】

この状況の下、高濃度燃料（例えば、 $MeOH$ ）を利用する $DOFC/DMFC$ システムの運転が、低いカソード（すなわち、 O_2 または空気）化学量論比で必ず行われるようにして、システム内に十分な H_2O を維持する方法が開発された（例えば、米国特許出願公開第 $2006/0141338A1$ 号参照）。しかし、通常、カソード化学量論比が小さくなるほど、 O_2 のカソードへの供給が不十分になることから、システムの性能は低下する。この欠点を補うために、ガス拡散性および H_2O 除去率を高めた、改良されたカソード GDL が開発された（例えば、同時係属出願である、本開示と同一譲受人に譲渡された、 2007 年 1 月 22 日提出の米国特許出願第 $11/655,867$ 号参照）。しかし、炭化水素系 PEM と化学量論比が低いカソード GDL とを組み合わせると MEA を形成し

10

20

30

40

50

た場合、高周波での燃料電池のインピーダンスが、運転時間が経過するにつれて増加する。これは、炭化水素系 P E M が、運転中に H_2O を取り込む能力を失う結果、プロトン伝導性が低下することを表している。

【 0 0 4 9 】

上記現象についての正確なメカニズムはまだ明らかではないが、炭化水素 P E M は、ナフィオン（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をベースとする P E M よりも、表面から水が失われる傾向が高い、と考えられる。

【 0 0 5 0 】

したがって、本開示は、特に P E M と共に用いるように設計された、改良された電極を含む、D O F C / D M F C の M E A 用の電極を開発し、M E A が高い電力密度と低い M e O H クロスオーバー率の両方を示すようにすることを目的とする。この目的を達成するために、本開示により得られる改良された電極は、以下の機能を含む。

1. 電極（カソードおよび／またはアノード）と炭化水素系 P E M との間の界面接触の向上。これにより、D O F C / D M F C システムの電気性能およびその長期安定性が著しく向上する。

2. 炭化水素系 P E M の表面からの H_2O 損失の抑制。これにより、D O F C / D M F C システムの運転中の高周波インピーダンスの安定性が著しく向上する。

【 0 0 5 1 】

本開示によれば、D O F C / D M F C システム用の炭化水素系 P E M の上記制約 / 欠点は、M E A の形成時に、炭化水素系 P E M と界面接触させる前に、プロトン伝導材料の薄い（すなわち、約 0.1 ~ 約 0.5 μm の厚み）層で、D O F C / D M F C システムの M E A の形成に用いられる電極（すなわち、カソードおよび／またはアノード）を被覆して、P E M からの H_2O 損失を大幅に削減することにより、最小限に抑えることができる。

なお、ここで用いられる「炭化水素系膜」という用語は、種々の炭化水素系高分子材料を含むものであり、例えば、スルホン化ポリ（エーテルエーテルケトン）（「S P E E K」）、スルホン化ポリ（エーテルエーテルケトンケトン）（「S P E E K K」）、スルホン化ポリ（アリーレンエーテルスルホン）（「S P E S」）、スルホン化ポリ（アリーレンエーテルベンゾニトリル）、スルホン化ポリイミド（「S P I」）、スルホン化ポリスチレン、およびスルホン化ポリ（スチレン - b - イソブチレン - b - スチレン）（「S - S I B S」）などが挙げられるが、これはあくまでも一例にすぎない。本開示の好ましい態様によれば、前記薄いプロトン伝導層は、少なくとも 1 種のアイオノマー、好ましくは、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などの、フッ化アイオノマーからなる。これ以外に用いることができるアイオノマーとしては、スルホン化ポリスチレンアイオノマー、スルホン化ポリ（エーテルケトンケトン）アイオノマー、スルホン化ポリイミドアイオノマー、スルホン化ポリ（アリーレンエーテルスルホン）アイオノマーなどが挙げられる。そのような材料の一つが、ナフィオン（登録商標）という登録商標名で、デュポン社から入手可能である。

【 0 0 5 2 】

本開示による、少なくとも 1 種のアイオノマーからなる、薄いプロトン伝導層を含む、D O F C / D M F C の M E A に用いられる電極を作製する方法にはいくつかある。これに限定されるものではないが、本開示により検討された一例としての態様によれば、少なくとも 1 種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の溶液または分散液を、M E A の組立の前に、電極の触媒層（例えば、図 2 の説明に関連して上で説明した、カソード 1 4 およびアノード 1 2 の金属系触媒層 2_C および 2_A）上にスプレーするか、あるいは炭化水素系 P E M 1 6 上に直接スプレーする。この工程の特徴は、この溶液または分散液の溶媒が、加熱または真空の印加によりスプレー時に同時に除去されることにある。

【 0 0 5 3 】

これに限定されるものではないが、本開示により検討された別の例としての態様によれば、少なくとも 1 種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の溶液

10

20

30

40

50

または分散液を、高分子材料（例えば、P T F E）のシートの表面上にスプレーまたは塗布した後、加熱または真空の印加により溶媒を除去し、薄い層を形成する。その後、この薄い層は、M E A 9の組立の前に、転写ホットプレス法により、カソード14およびアノード12の金属系触媒層2_Cおよび2_A、または炭化水素系P E M 16の表面に転写できる。

【0054】

本開示により作製された、薄いプロトン伝導層を含むM E Aは、D O F C / D M F Cに利用される、炭化水素系P E Mを含む従来のM E Aを上回る、以下のような、多くの際立った利点 / 利益を提供することができる。

1．炭化水素系P E Mと、カソードおよび / またはアノードとの間の接合性が向上し、これによって製造が容易になり、得られるM E Aの剥離に対する信頼性が向上する。

2．P E Mと触媒層との間の接触抵抗が低下することにより、高周波でのM E Aインピーダンスが改善される。

3．膜表面からのH₂Oの損失が減ることにより、炭化水素系P E MによるH₂Oの保持性が向上し、膜の伝導性が増加する。

4．炭化水素系P E Mに特有の、低いM e O Hクロスオーバー率が維持できる。

5．上記利点 / 利益を兼ね備えることにより、高いM e O H濃度の供給原料を用い、大幅に高い電力密度が得られる。

【0055】

以下の例を参照して本開示により得られる利点 / 利益を説明するが、本開示により得られる利点 / 利益はこれに限定されるものではない。

【0056】

本開示の一例に従い、薄いプロトン伝導層の存在がD O F C / D M F C性能に与える効果を示すために、2種類のM E Aを用意した。第1のM E Aにおいては、約0.1 μmの厚みを有する、上記スプレー工程により形成されたナフィオン（登録商標）層の形の薄いプロトン伝導層を、M E Aの形成の前に、カソード14およびアノード12の金属系触媒層2_Cおよび2_Aの各表面上にそれぞれ設け、得られたM E AをA1とした。参照用に、薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層を、カソードおよびアノードの触媒層上に設けなかった参照用M E Aも用意し、これをR1とした。

【0057】

前記各M E Aの形成には、厚さ約62 μmの炭化水素系高分子電解質膜（P E M）（Z1、ポリフューエル社（カリフォルニア州マウンテンビュー）より入手可能）を用いた。これらM E Aの作製においては、前記炭化水素系P E Mを、薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層を有するカソード触媒層とアノード触媒層との間、あるいは薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層を有さないカソード触媒層とアノード触媒層との間に挟み、温度150℃、圧力100 kgf / cm²に設定したホットプレス機に載せて、これらを接合した。M E Aを作製するための、これ以外の手順および条件は、同時係属出願である、本開示と同一譲受人に譲渡された、2007年1月22日に提出の米国特許出願第11 / 655,867号に記載されており、ここに記載の開示を参考のためここに援用する。

【0058】

図3を参照すると、図3には、約62 μmの厚みの炭化水素系P E Mを含むM E Aであって、薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層を有するM E A（A1）および有さないM E A（R1）をそれぞれ備えたD M F Cを、2 M M e O Hを用い、200 mA / cm²の電流密度で60℃で運転した時の、D M F Cの定常の電氣的性能の比較がグラフにより示されている。図3から明らかなように、薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層を有するM E A（A1）を用いたD M F Cの定常運転時の電圧低下は、薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層を有さないM E A（R1）を用いたD M F Cよりも小さい。

【0059】

DMFC A1およびDMFC R1の1kHzでの高周波ACインピーダンスを、定常運転時に計測した。DMFC A1の初期のACインピーダンスは、約 $0.27 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、約2時間の運転時間の間ほぼ一定に維持されていた。一方、DMFC R1の初期のACインピーダンスは、約 $0.33 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、この初期の値に対し、1時間の間に約10%増加した。DMFC A1のインピーダンスがDMFC R1より低いことから、PEMをカソード層とアノード層の間に挟んでMEAを形成する前に、カソード層上およびアノード層上に薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層を設けることにより、PEMとカソードおよびアノードの触媒層との間の接触抵抗が低下したことが分かる。さらに、DMFCの運転中、薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層により、ACインピーダンスの安定性が向上したことから、PEMからの H_2O 損失が抑制されたことが分かる。

10

【0060】

本開示の別の例に従い、薄いプロトン伝導層の存在がDOFC/DMFC性能に与える効果を示すために、2種類のMEAを用意した。第1のMEAにおいては、約 $1 \mu\text{m}$ の厚みを有する、上記スプレー工程により形成された薄いナフィオン（登録商標）層の形のプロトン伝導層を、MEAの形成の前に、カソード14およびアノード12の金属系触媒層 2_C および 2_A の各表面上にそれぞれ設けた。得られたMEAをA2とした。参照用に、薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層を、カソードおよびアノードの触媒層上に設けなかった参照用MEAも用意し、これをR2とした。

20

【0061】

前記各MEAの形成には、厚さ約 $30 \mu\text{m}$ の、細孔フィリング型炭化水素系高分子電解質膜（PEM）を用いた。前記炭化水素系PEMを、薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層を有するカソード触媒層とアノード触媒層との間、あるいは薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層を有さないカソード触媒層とアノード触媒層との間に挟み、温度 125°C 、圧力 100 kgf/cm^2 に設定したホットプレス機に載せて、これらを接合することにより、MEAを作製した。MEAを作製するための、これ以外の手順および条件は、同時係属出願である、本開示と同一譲受人に譲渡された、2007年1月22日に提出の米国特許出願第11/655,867号に記載されており、ここに記載の開示を参考のためここに援用する。

30

【0062】

図4を参照すると、図4には、約 $30 \mu\text{m}$ の厚みの炭化水素系PEMを含むMEAであって、薄いプロトン伝導層を含むMEA（A2）および含まないMEA（R2）をそれぞれ備えるDMFCを、 2 M MeOH を用い、 200 mA/cm^2 の電流密度で 60°C で運転した時の、DMFCの定常の電气的性能の比較がグラフにより示されている。図4から明らかなように、薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層を有するMEA（A2）を用いたDMFCの定常運転時の電圧低下は、薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層を有さないMEA（R2）を用いたDMFCよりも小さい。

40

【0063】

DMFC A2およびDMFC R2の1kHzでの高周波ACインピーダンスを、定常運転時に計測した。DMFC A2の初期のACインピーダンスは、約 $0.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、約2時間の運転時間の間ほぼ一定に維持されていた。一方、DMFC R2の初期のACインピーダンスは、約 $0.30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、この初期の値に対し、1時間の間に約32%増加した。DMFC A2のインピーダンスがDMFC R2より低いことから、PEMをカソード層とアノード層の間に挟んでMEAを形成する前に、カソード層上およびアノード層上に薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層を設けることにより、PEMとカソードおよびアノードの触媒層との間の接触抵抗が低下したことが分かる。さらに、DMFCの運転中、薄いプロトン伝導性ナフィオン（登録商標）層により、ACインピーダンスの安定性が向上したことから、PEMからの H_2O 損失が抑制されたことが分かる。

50

【0064】

したがって、本開示により、DMFCなどのDOFCに用いられる、改良されたカソード電極およびアノード電極、ならびにMEAを容易に製造することができる。本開示により得られる改良された電極およびMEAは、カソードおよび/またはアノードの触媒層と炭化水素系PEMとの間に介在する薄いプロトン伝導性アイオノマー層を含み、さらに、電極とPEMとの間の向上した接合性、電極とPEMとの間の低い接触抵抗、PEMによる向上したH₂O保持性、低いMeOHクロスオーバー率、高濃度燃料（例えば、MeOH）供給源での高い電力密度などの特性が、望ましく組み合わせられているので、高電力密度、高エネルギー密度のDMFC用途において、特に有用である。さらに、薄いプロトン伝導性アイオノマー層を有する電極を製造する方法は、大量生産において簡単かつコスト効果的である。

10

【0065】

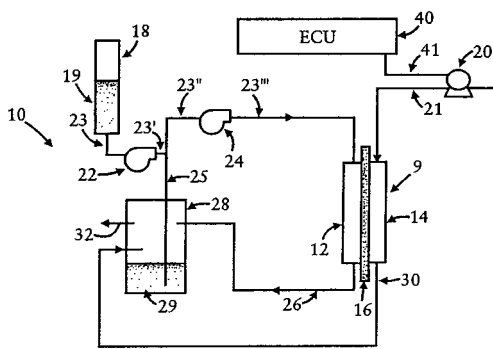
上記記載において、本開示のよりよい理解のために、具体的な材料、構造、反応剤、工程等、具体的な詳細を数多く述べたが、本開示は、具体的に記載した詳細に頼らずとも実施可能である。しかし、公知の加工材料および技術については、本開示を不必要に曖昧にすることを避けるために、詳細に記載していない。

【0066】

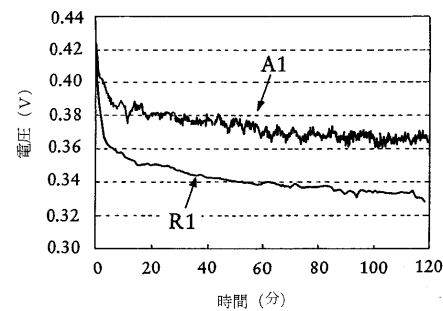
本開示の好ましい実施態様のみを、その多様な用途のうちのほんの数例とともに本開示で示し説明した。本開示は、そのほかの種々の組み合わせおよび環境においても用いられること、ならびにここに記載の開示概念の範囲内で変更および/または改変の余地があることを理解されたい。

20

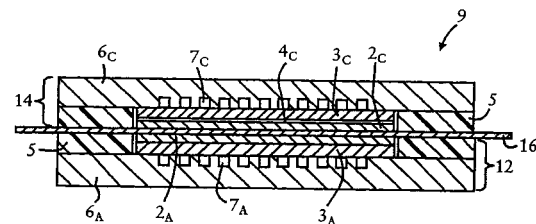
【図1】



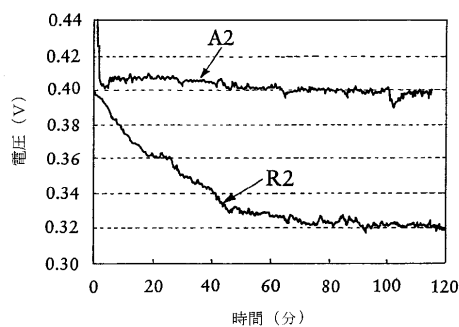
【図3】



【図2】



【図4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/069730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. H01M4/94	H01M4/90	H01M4/96 H01M4/88
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.
P, X	US 2007/202389 A1 (ASANO YOICHI [JP] ET AL) 30 August 2007 (2007-08-30) * see [0013], claims * the whole document	1-24
X	US 2007/154777 A1 (AKIYAMA TAKASHI [JP] ET AL) 5 July 2007 (2007-07-05) * see [0018] - [0025], claims * the whole document	1-24
X	US 2006/141338 A1 (WANG CHAO-YANG [US] ET AL) 29 June 2006 (2006-06-29) cited in the application * see [0012], [0014], [0026], claims * the whole document	1-24
-/-		
☒ 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		Date of mailing of the international search report
24 September 2008		06/10/2008
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 Stellmach, Joachim

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2006)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/069730

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006 012449 A (NISSAN MOTOR) 12 January 2006 (2006-01-12) abstract	1-24
X	JP 2006 100267 A (ASAHI GLASS CO LTD) 13 April 2006 (2006-04-13) abstract	1-24
X	EP 1 798 794 A (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 20 June 2007 (2007-06-20) * see [0014] - [0022], claims * the whole document	1-24
X	WO 03/103077 A (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; GASCOYNE JOHN MALCOLM [GB]; HOGARTH MARTIN P) 11 December 2003 (2003-12-11) * see p.2, 1.11 -31, claims * the whole document	1-24
X	WO 02/45196 A (MTI MICROFUEL CELLS INC [US]; BECKMAN GERHARD [US]; ACKER WILLIAM P [U] 6 June 2002 (2002-06-06) * see p.3, 1.1 - p.4, 1.8, claims * the whole document	1-24
Y	EP 1 079 452 A (DMC2 DEGUSSA METALS CATALYSTS [DE] UMICORE AG & CO KG [DE]) 28 February 2001 (2001-02-28) * see [0002], [0032] -[0037], claim 9 * the whole document	1-24
Y	YAMAGUCHI T ET AL: "DMFC performances using a pore-filling polymer electrolyte membrane for portable usages" ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 7, no. 7, 1 July 2005 (2005-07-01), pages 730-734, XP004930676 ISSN: 1388-2481 * see p.732, par. 2.3 * the whole document	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/069730

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007202389 A1	30-08-2007	JP 2007234359 A	13-09-2007
US 2007154777 A1	05-07-2007	EP 1972022 A2	24-09-2008
		WO 2007081443 A2	19-07-2007
US 2006141338 A1	29-06-2006	EP 1829144 A1	05-09-2007
		JP 2008525961 T	17-07-2008
		WO 2006071325 A1	06-07-2006
JP 2006012449 A	12-01-2006	NONE	
JP 2006100267 A	13-04-2006	NONE	
EP 1798794 A	20-06-2007	WO 2006025335 A1	09-03-2006
		KR 20070046092 A	02-05-2007
		US 2006046121 A1	02-03-2006
WO 03103077 A	11-12-2003	AT 365980 T	15-07-2007
		CA 2485951 A1	11-12-2003
		DE 60314643 T2	06-03-2008
		EP 1537613 A2	08-06-2005
		ES 2287475 T3	16-12-2007
		JP 2005528763 T	22-09-2005
		US 2005233067 A1	20-10-2005
WO 0245196 A	06-06-2002	AU 2580902 A	11-06-2002
		EP 1382080 A2	21-01-2004
		JP 2004536419 T	02-12-2004
		US 2007037029 A1	15-02-2007
		US 2002102451 A1	01-08-2002
EP 1079452 A	28-02-2001	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	H 0 1 M 4/86	B
	H 0 1 B 1/06	A

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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, AO, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(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

(72)発明者 イェ, シンファイ

アメリカ合衆国 1 6 8 0 1 ペンシルバニア州, ステート カレッジ, サウスゲート ドライブ
8 0 1, アpartment シー 1 4

(72)発明者 ウォン, チャン - 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

F ターム(参考) 5G301 CA30 CD01 CE01

5H018 AA06 AA07 AS07 BB01 BB03 BB08 BB17 DD06 DD08 EE03

EE05 EE08 EE17 EE18 EE19 HH03

5H026 AA06 AA08 BB10 CC03 CX04 EE05 EE18 EE19 HH03