

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5185123号

(P5185123)

(45) 発行日 平成25年4月17日(2013.4.17)

(24) 登録日 平成25年1月25日(2013.1.25)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 8/06 (2006.01)	HO 1 M 8/06 S
HO 1 M 8/04 (2006.01)	HO 1 M 8/04 L

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-534539 (P2008-534539)	(73) 特許権者	000005821
(86) (22) 出願日	平成18年8月28日 (2006.8.28)		パナソニック株式会社
(65) 公表番号	特表2009-512136 (P2009-512136A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公表日	平成21年3月19日 (2009.3.19)	(73) 特許権者	501456515
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/033533		ザ ペン ステート リサーチ ファウン デーション
(87) 国際公開番号	W02007/044147		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
(87) 国際公開日	平成19年4月19日 (2007.4.19)	(74) 代理人	100072431
審査請求日	平成21年8月3日 (2009.8.3)		弁理士 石井 和郎
(31) 優先権主張番号	11/242,944	(74) 代理人	100117972
(32) 優先日	平成17年10月5日 (2005.10.5)		弁理士 河崎 真一
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高電気性能直接酸化型燃料電池およびシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) カソード、アノード、および両電極間に配置された電解質を含み、前記アノードおよびカソードで所定の電気化学反応を行う少なくとも1つの燃料電池アセンブリと、

(b) 前記アノードの入口と流体的に連通する高濃度液体燃料の供給源と、

(c) 前記カソードの入口と流体的に連通する酸化剤供給源と、

(d) 前記アノードおよびカソードそれぞれの出口と流体的に連通して、未反応燃料ならびに前記カソードおよびアノードでの前記所定の電気化学反応の液状生成物およびガス状生成物を受け取る気液分離器と、

(e) 前記未反応燃料の一部を、触媒作用で前記液状生成物およびガス状生成物に転化するコンバータと、  
を備え、

前記コンバータの入口が前記気液分離器の第1の出口と流体的に連通して、前記未反応燃料の前記一部を受け取り、

前記コンバータの第1の出口が前記気液分離器の入口および前記カソードの出口と流体的に連通しており、

前記気液分離器の第2の出口が前記アノードの前記入口と流体的に連通して、前記アノードに前記燃料と前記液状生成物との混合物を供給する直接酸化型燃料電池(DOFC)システム。

【請求項2】

10

20

(f) 前記アノードの前記入口に、前記コンバータの第1の出口からの液状生成物を供給する流体通路、  
をさらに備える、請求項1に記載のシステム。

【請求項3】

前記流体通路が前記気液分離器を含む、  
請求項2に記載のシステム。

【請求項4】

前記コンバータの第2の出口が、少なくとも1種類の排気ガスを大気中に供給する、  
請求項1に記載のシステム。

【請求項5】

(a) カソード、アノード、および両電極間に配置された電解質を含み、前記アノードおよびカソードで所定の電気化学反応を行う少なくとも1つの燃料電池アセンブリと、

(b) 前記アノードの入口と流体的に連通する高濃度液体燃料の供給源と、

(c) 前記カソードの入口と流体的に連通する酸化剤供給源と、

(d) 前記アノードおよびカソードそれぞれの出口と流体的に連通して、未反応燃料ならびに前記カソードおよびアノードでの前記所定の電気化学反応の液状生成物およびガス状生成物を受け取る気液分離器と、

(e) 前記未反応燃料の一部を、触媒作用で前記液状生成物およびガス状生成物に転化するコンバータと、  
を備え、

前記コンバータの第1の入口が前記アノードの出口と流体的に連通し、  
前記コンバータの第2の入口が前記酸化剤供給源と流体的に連通し、  
前記コンバータの出口が前記気液分離器の入口と流体的に連通し、  
前記気液分離器の出口が前記アノードの前記入口と流体的に連通して、前記アノードに前記燃料と前記液状生成物との混合物を供給する、直接酸化型燃料電池(DOFC)システム。

【請求項6】

バイパス導管が、前記コンバータの前記第1の入口と前記出口を流体的に接続する、  
請求項5に記載のシステム。

【請求項7】

カソード、アノード、および両電極間に配置された電解質を含む少なくとも1つの燃料電池アセンブリと、前記アノードおよびカソードの少なくとも一方と流体的に連通して、  
(1) 未反応燃料、ならびに/または前記アノードおよびカソードでの電気化学反応の液状生成物およびガス状生成物を受け取り、かつ(2) 前記未反応燃料および液状生成物を前記アノードの入口に供給する、気液分離器とを備える、直接酸化型燃料電池(DOFC)システムを運転する方法であって、

前記気液分離器の出口と流体的に連通する入口を有する触媒コンバータを利用して、前記アノードからの前記未反応燃料の一部を、触媒作用により前記液状生成物およびガス状生成物に転化すること、

前記気液分離器の入口および前記カソードの出口と流体的に連通する前記触媒コンバータの出口を利用して、前記触媒作用による転化の液状生成物を、前記気液分離器に供給し戻すこと、および

ガス状生成物を、前記気液分離器から大気中に排出すること、  
を含む方法。

【請求項8】

カソード、アノード、および両電極間に配置された電解質を含む少なくとも1つの燃料電池アセンブリと、前記アノードおよびカソードの少なくとも一方と流体的に連通して、  
(1) 未反応燃料、ならびに/または前記アノードおよびカソードでの電気化学反応の液状生成物およびガス状生成物を受け取り、かつ(2) 前記未反応燃料および液状生成物を前記アノードの入口に供給する、気液分離器とを備える、直接酸化型燃料電池(DOFC)

10

20

30

40

50

システムを運転する方法であって、

前記アノードの出口と流体的に連通する入口および前記気液分離器の入口と流体的に連通する出口を有する触媒コンバータを利用して、前記アノードからの前記未反応燃料の一部を、触媒作用により前記液状生成物およびガス状生成物に転化すること、を含む方法。

【請求項 9】

前記アノードの前記出口および前記気液分離器の前記入口と流体的に連通するバイパス導管を利用して、前記アノードの前記出口からの未反応燃料を前記気液分離器に供給すること、

をさらに含む、請求項 8 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は一般に、燃料電池および燃料電池システムに関し、より詳細には、高濃度燃料、例えばメタノールで運転する、高性能の空気流通型直接酸化型燃料電池およびシステムに関する。

【背景技術】

【0002】

直接酸化型燃料電池(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、予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、すなわち予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(CH<sub>3</sub>OH)、ギ酸、ジメチルエーテル(DME)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(O<sub>2</sub>)、または空気中にあるような酸素の希釈流であってもよい。DOFCを移動および携帯用途(例えば、ノートブック・コンピュータ、携帯電話、PDAなど)に利用する重要な利点としては、液体燃料の貯蔵/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。

20

【0003】

DOFCシステムの一例は、直接型メタノール燃料電池(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電解質膜とを有する膜/電極接合体(以下、「MEA」)を利用する。電解質膜の代表例は、Nafion(登録商標)などの、パーフルオロスルホン酸-テトラフルオロエチレン共重合体からなるものである(Nafion(登録商標)は、E. I. DuPont de Nemours and Companyの登録商標である)。DMFCでは、メタノール/水の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(CH<sub>3</sub>OH)は、触媒、典型的にはPtまたはRu系金属触媒の存在下で水(H<sub>2</sub>O)と反応して、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、プロトン(H<sup>+</sup>イオン)、および電子(e<sup>-</sup>)を生成する。電気化学反応は式(1)として以下に示される。

30

【0004】

【化1】



40

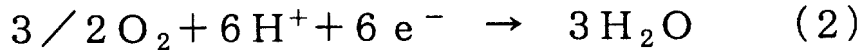
【0005】

DMFCの動作中、プロトンは、電子非伝導性であるプロトン伝導性電解質膜を通過してカソードに移動する。電子は、電力を負荷装置に送達する外部回路を通過してカソードに進む。カソードでは、プロトン、電子、および典型的には空気からの酸素(O<sub>2</sub>)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】

50

【化2】

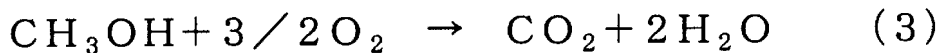


【0007】

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

【0008】

【化3】



10

【0009】

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

20

【0010】

特に、DMFC技術は現在、リチウムイオン技術に基づくものなどの高度な電池と競合しているため、高濃度燃料が使用可能であることが可搬型の電源にとって望ましい。しかし、高濃度燃料(例えば、純メタノール)を備えた燃料カートリッジが水をほとんど、またはまったく収容していない場合であっても、アノード反応、すなわち式(1)には、完全な電解酸化のため、各メタノール分子に対して水1分子を依然として必要とする。同時に、酸素の還元、すなわち式(2)によって、カソードにおいて水が生成される。したがって、高濃度燃料を利用する燃料電池を十分に活用するためには、(a)電池からの水分損失全体(主にカソードを介して)が、好ましくは正味の水分生成量を超過しない(すなわち、式(3)に従って消費される各メタノール分子に対して水2分子)電池内での正味の水分バランスを維持することと、(b)生成された水の一部をカソードからアノードに運搬することが望ましい。

30

【0011】

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

40

【0012】

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

50

には薄膜が必要であるため、燃料効率と電池の動作電圧が犠牲になり、したがってエネルギー効率全体が低くなる。

【特許文献1】米国特許第5599638号

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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

したがって、高電力および高温の動作条件下で、燃料電池内の水バランスを維持し、かつ十分な量の水をカソードからアノードへ戻す、直接酸化型燃料電池システムが広く必要とされている。また、純メタノールを含む高濃度燃料で動作し、外部から給水するか、または電気化学的に生成された水を濃縮する必要性を最小限に抑える、直接酸化型燃料電池も必要とされている。

10

【0014】

この点に関して、DMFCに供給する非常に高濃度の燃料（例えば、約17M～約25Mのメタノール、すなわち純メタノール）を燃料容器またはカートリッジ内に貯蔵することは、高濃度燃料での運転には、例えば約2未満の低い酸化剤化学量論比での運転が必要であり、また例えば電力面での電気性能が、酸化剤の化学量論比が小さくなるにつれて減少するので、不利である。さらに、DMFCの性能は、特にそのようなより低い酸化剤化学量論比のとき、空気流量の変動の影響を非常に受けやすい。これらの明らかに相反する要因の結果として、現在のDOFC/DMFCシステムで、高電力出力と非常に高濃度の燃料の使用とを同時に達成することは困難である。それに加えてさらに、DOFC/DMFCシステムからの排気ガス中に含まれる望ましくない物質の量が最小限に抑えられること、すなわち、システムからの排気ガスが、可能な限り汚染されていないものであることが、健康および環境上の観点から重要と考えられている。

20

【0015】

前述のことに鑑みて、非常に高濃度の燃料を用いて高変換効率で運転するシステムの開発を妨げがちな、これらの相反する要因の影響を排除し、または少なくとも軽減する、改善されたDOFC/DMFCシステムおよび方法が、明らかに必要とされている。さらに、排気ガス中の環境上望ましくない物質の量を最小限に抑えるDOFC/DMFCシステムおよび方法が、明らかに必要とされている。

30

【課題を解決するための手段】

【0016】

本開示の利点は、改善された直接酸化型燃料電池（DOFC）システムである。

【0017】

本開示の別の利点は、高濃度燃料を用いて高エネルギー変換効率で効率良く運転する、改善されたDOFCシステムである。

【0018】

本開示の別の利点は、高濃度燃料を高エネルギー変換効率で利用するDOFCシステムを運転する、改善された方法である。

40

【0019】

本開示のさらなる利点および他の特徴は、続く説明の中で記載され、一部は、下記を検討すればすぐに当業者に明らかとなり、または、本開示の実施から知り得ることができる。それらの利点は、添付の特許請求の範囲において個々に指摘されるように実現し、得ることができる。

【0020】

本開示の一観点によれば、前述の利点および他の利点が、一部には、

(a) カソード、アノード、および両電極間に配置された電解質を含み、前記アノードおよびカソードで所定の電気化学反応を行う少なくとも1つの燃料電池アセンブリと、

50

(b) 前記アノードの入口と流体的に連通する高濃度液体燃料の供給源と、  
 (c) 前記カソードの入口と流体的に連通する酸化剤供給源と、  
 (d) 前記アノードおよびカソードそれぞれの出口と流体的に連通して、未反応燃料ならびに前記カソードおよびアノードでの前記所定の電気化学反応の液状生成物およびガス状生成物を受け取る気液分離器と、  
 (e) 前記未反応燃料の一部を、触媒作用で前記液状生成物およびガス状生成物に転化するコンバータと、  
 を備える改善されたDOFCシステムによって達成される。

## 【0021】

本開示の実施形態によれば、このシステムはさらに、

(f) 前記コンバータの出口からの液状生成物を前記アノードの前記入口に供給する流体通路を含み、例えば前記流体通路が前記気液分離器を含む。

## 【0022】

本開示の一実施形態によれば、

前記コンバータの入口が前記気液分離器の第1の出口と流体的に連通して、前記未反応燃料の前記一部を受け取り、前記コンバータの第1の出口が前記気液分離器の入口および前記カソードの出口と流体的に連通しており、前記気液分離器の第2の出口が前記アノードの前記入口と流体的に連通して、前記アノードに前記燃料と前記液状生成物との混合物を供給する。

## 【0023】

そのような実施形態によれば、前記コンバータの第2の出口が、少なくとも1種類の排気ガスを大気中に供給する。

## 【0024】

本開示の別の実施形態によれば、前記コンバータの第1の入口が、前記アノードの出口と流体的に連通し、前記コンバータの第2の入口が、前記酸化剤供給源と流体的に連通し、前記コンバータの出口が、前記気液分離器の入口と流体的に連通し、前記気液分離器の出口が前記アノードの前記入口と流体的に連通して、前記アノードに前記燃料と前記液状生成物との混合物を供給する。

## 【0025】

そのような実施形態によれば、任意選択のバイパス導管が、前記コンバータの前記第1の入口と出口とを流体的に接続する。

## 【0026】

本開示の参考形態は、

(a) カソード、アノード、および両電極間に配置された電解質を含み、前記アノードおよびカソードで選択された電気化学反応を行い液状生成物およびガス状生成物を形成する少なくとも1つの燃料電池アセンブリと、

(b) 前記アノードの入口と流体的に連通する高濃度液体燃料の供給源と、

(c) 前記カソードの入口と流体的に連通する酸化剤供給源と、

(d) 前記少なくとも1つの燃料電池アセンブリ内の任意の未反応燃料の少なくとも一部を、触媒作用で前記液状生成物およびガス状生成物に転化するコンバータと、を備え、前記カソードが前記コンバータを備える、  
 直接酸化型燃料電池(DOFC)システムである。

## 【0027】

本参考形態によれば、前記アノードの出口が前記カソードの前記入口と流体的に連通して、前記未反応燃料の少なくとも一部を前記カソードに供給し、そこで触媒により転化し、前記カソードが、前記未反応燃料の前記触媒による転化を実施するための触媒層を含み、システムはさらに

(e) 前記カソードの出口と流体的に連通する第1の入口を有し、未反応燃料、ならびに前記カソードでの前記選択された電気化学反応の液状生成物およびガス状生成物を受け取る、気液分離器、

10

20

30

40

50

を備える。

【0028】

本参考形態は、前記気液分離器の第1の出口が前記アノードの前記入口と流体的に連通して、前記燃料と前記液状生成物との混合物を前記アノードに供給し、前記気液分離器の第2の出口が、少なくとも1種類の排気ガスを大気中に供給することを含む。

【0029】

本開示の諸実施形態によれば、前記アノードの前記出口が、前記気液分離器の第2の入口とも流体的に連通する。

【0030】

本開示のさらに別の観点は、カソード、アノード、および両電極間に配置された電解質を含む少なくとも1つの燃料電池アセンブリと、前記アノードおよびカソードの少なくとも一方と流体的に連通して、(1)未反応燃料、ならびに/または前記アノードおよびカソードでの電気化学反応の液状生成物およびガス状生成物を受け取り、かつ(2)前記未反応燃料および液状生成物を前記アノードの入口に供給する、気液分離器とを備える、直接酸化型燃料電池(DOFC)システムを運転する方法であって、

前記アノードからの前記未反応燃料の一部を、触媒作用により前記液状生成物およびガス状生成物に転化すること、を含む方法である。

【0031】

本開示の一実施形態によれば、前記方法は、前記気液分離器の出口と流体的に連通する入口を有する触媒コンバータを利用して、前記未反応燃料の前記一部を前記触媒作用により転化すること、前記気液分離器の入口および前記カソードの出口と流体的に連通する前記触媒コンバータの出口を利用して、前記触媒作用による転化の液状生成物を、前記気液分離器に供給し戻すこと、およびガス状生成物を、前記気液分離器から大気中に排出すること、をさらに含む。

【0032】

本開示の別の実施形態によれば、前記方法は、前記アノードの出口と流体的に連通する入口および前記気液分離器の入口と流体的に連通する出口を有する触媒コンバータを利用して、前記未反応燃料の前記一部を前記触媒作用により転化することを含む。また、前記方法は、前記アノードの前記出口および前記気液分離器の前記入口と流体的に連通するバイパス導管を利用して、前記アノードの前記出口からの未反応燃料を前記気液分離器に供給することをさらに含むことが好ましい。

【0033】

本開示の参考形態によれば、前記方法は、前記カソードの触媒層を前記触媒コンバータとして利用して、前記未反応燃料の前記一部を前記触媒作用により転化すること、および前記カソードの入口と流体的に連通する前記アノードの出口を利用して、前記未反応燃料の前記一部を前記カソードに供給することをさらに含む。本参考形態によるこの方法は、前記気液分離器の入口と流体的に連通する前記アノードの出口を利用して、未反応燃料を前記気液分離器に供給することをさらに含む。

【0034】

本開示のさらなる利点は、本開示の好ましい諸実施形態のみが、限定としてではなく単に例として示し、説明される以下の詳細な説明から、当業者に容易に明らかとなるであろう。理解されるように、全て本発明の精神から逸脱することなく、本開示は他の実施形態および異なる実施形態が可能であり、そのいくつかの詳細は、さまざまな明白な観点から変更することができる。したがって、図面および説明は、限定的ではなく、本質的に例示的であると見なすべきである。

【0035】

本開示のさまざま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

10

20

30

40

50

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、さまざまな特徴は、必ずしも一定の縮尺で描かれるのではなく、関連する特徴を最良に示すように描かれている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

本開示は、高濃度燃料で運転する直接酸化型燃料電池(DOFC)およびDOFCシステム、例えば、高濃度メタノール、すなわち約17M~約25M(純メタノール)を上回るメタノールを利用する直接メタノール燃料電池(DMFC)およびシステムで、高エネルギー変換効率を得ると共に、とりわけ、小型設計をもたらす大幅なスペースの低減、容易な燃料の貯蔵/取扱い、および液体燃料の高エネルギー密度を含む、DOFC電池およびシステムに関連するあらゆる利点を維持することに関する。さらに、DOFC/DMFCシステムからの排気ガス中に含まれる望ましくない物質の量が、最小限に抑えられる。

10

【0037】

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、例えばメタノール・ベースの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日出願の、同時係属の、本願の譲受人に譲渡された米国特許出願第11/020306号において開示されている。)

【0038】

20

図1に示すように、DMFCシステム10は、一般にMEAと呼ばれる多層複合膜電極接合体または構造2を形成する、アノード12、カソード14、およびプロトン伝導性電解質膜16を含む。一般には、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MEAのみを示す。典型的には各膜電極接合体2は、燃料を接合体に供給し、副生成物をそこから戻すための蛇行流路を有するセパレータ板によって分離される(例示の都合上図示せず)。燃料電池スタックでは、MEAおよびセパレータ板が、交互になった層の形態で一列に並べられて電池のスタックを形成し、スタックの端部は、集電板と電気絶縁板に挟まれ、ユニット全体は締結構造を用いて固定される。例示を単純にするため図1には示されないが、負荷回路がアノード12およびカソード14に電氣的に接続される。

30

【0039】

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。

【0040】

運転の際には、高濃度燃料19がMEA2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。MEA2のカソード14側、またはカソード電池スタックで、(式(2)で表す)電気化学反応によって生成された水が、そこからカソード出口ポート/導管30を介して取り出されて、気液分離器28に供給される。同様に、過剰な燃料、水、およびCO<sub>2</sub>ガスが、MEA2のアノード側、またはアノード電池スタックから、アノード出口ポート/導管26を介して取り出されて、気液分離器28に供給される。空気または酸素が、MEA2のカソード側に導入されて、電気化学的に生成される液体の形をとる水の量を最大にすると共に、電気化学的に生成される水蒸気の量を最小限に抑えるように調節され、それによって、水蒸気がシステム10から逃れるのを最小限に抑えられる。

40

【0041】

50

述べたように、運転中に、(上記で説明したように)空気がカソード14に導入され、過剰な空気および液体の水が、そこからカソード出口ポート/導管30を介して取り出されて、気液分離器28に供給される。以下にさらに論じるように、入力空気流量または空気の化学量論比が、電気化学的に生成される水の液相の量を最大にすると共に、電気化学的に生成される水の蒸気相の量を最小限に抑えるように制御される。酸化剤の化学量論比は、燃料電池システムの運転条件に応じてファン20の速度を一定速度に設定することによって、または電子制御ユニット(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によって制御することができる。ECU40は、カソード出口ポート/導管30に動作可能に接続された二酸化炭素または酸素ガスセンサからおよび気液分離器28の液相29と接する温度センサ(例示を簡単にするために、図中には示さず)から入力信号を受け取り、酸化剤の化学量論比を、カソード排気中の液体水相を最大にし、かつ排気中の水蒸気相を最小限に抑えるように調整し、それによって、水凝縮器が、MEA2のカソードから生成し、排出された水蒸気を凝縮する必要を最小限に抑える。さらにECU40は、電池内に過剰な水が蓄積しないようにするために、起動中に、酸化剤の化学量論比を、最小設定値を超えて増大させることができる。

10

**【0042】**

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が、気液分離器28のポート32を通じて放出される。

**【0043】**

上記で示したように、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が、液相およびガス相に分割され、各相における水の相対量が、主として温度および空気流量によって制御される。十分に小さな酸化剤流量または酸化剤の化学量論比を使用することによって、水蒸気の量を最小限に抑えるながら、液体の水の量を最大にすることができる。その結果、カソード排気からの液体の水を、システム内で自動的に捕捉することができ、すなわち外部の凝縮器を不要とし、また液体の水を十分な量で、例えば約5モル濃度(M)を上回る高濃度燃料と混ぜ合わせてアノードの電気化学反応の実施に使用し、それによって燃料の濃度および貯蔵容量を最大にし、システムの全体的なサイズを最小限に抑えることができる。この水は、例えばCO<sub>2</sub>ガスとメタノール水溶液を分離するのに一般に使用されるような、既存のタイプのアノード気液分離器28内で回収することができる。

20

30

**【0044】**

図1に示される直接酸化型燃料電池システム10は、ポリマー電解質膜16と、触媒層およびガス拡散層からそれぞれなり、膜を間に挟んだ一対の電極(アノード12およびカソード14)とを含む、少なくとも1つのMEA2を備える。典型的なポリマー電解質材料としては、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)(「PEEK」)などの炭化水素ポリマーが挙げられる。電解質膜は、例えば、約25~約180μmなどの任意の厚さのものとすることができる。触媒層は、典型的に、白金もしくはルテニウム系の金属、またはそれらの合金を含む。アノードおよびカソードは、典型的には、燃料をアノードに、酸化剤をカソードに供給する流路を有するセパレータ板の間に挟まれる。燃料電池は、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MEA2を含むことができる。

40

**【0045】**

ECU40は、酸化剤の流量または化学量論比を調整して、カソード排気中の液体水相を最大にし、かつ排気中の水蒸気相を最小限に抑え、それによって、水凝縮器の必要性を排除する。ECU40は、酸化剤の流量、したがって化学量論比を、特定の式、例として以下に示す式(4)に従って調整する。

**【0046】**

【数 1】

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

【0047】

式中、 $\xi_c$ は酸化剤の化学量論比であり、 $\gamma$ は燃料供給における水と燃料の比であり、 $p_{sat}$ は、電池温度に対応する飽和水蒸気圧であり、 $p$ はカソード作動圧力であり、 $\eta_{fuel}$ は燃料効率である。そのような制御された酸化剤の化学量論比により、どんな運転条件下でも、DMFC内での適切な水のバランス（すなわち、アノード反応に十分な水）が自動的に確保される。例えば、DMFCシステムの起動中に、電池温度が例えば20 から60 の運転温度まで増大すると、対応する $p_{sat}$ が初めは低く、したがって、システム内の過剰な水の蓄積、したがって液体の水による電池のフラッディングを回避するために、大きな酸化剤の化学量論比（流量）を使用すべきである。電池温度が増大するにつれて、式（4）に従って、酸化剤の化学量論比（流量）が減少する。

10

【0048】

DMFCシステム、例としてDMFCシステムの燃料効率 $\eta_{fuel}$ は、以下の式（5）で表されるように、燃料電池の運転電流密度 $I$ と、運転電流密度 $I$ とメタノール・クロスオーバー速度 $I_{xover}$ に等価な電流密度の和との比として通例定義される。

20

【0049】

【数 2】

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

【0050】

DMFCの場合、燃料容器またはカートリッジ18内の燃料濃度が、約1.7M～2.5M（すなわち純メタノール）の範囲内にあるとき、 $\eta_{fuel}$ が80%、かつ気液分離器28の温度が60 である場合、 $\xi_c$ が約2.8～約1.8の範囲内にあると計算される。しかし、上記に示してきたように、燃料容器またはカートリッジ内にそのような非常に高濃度の燃料を貯蔵することは、例えば電力面での電気性能が、 $\xi_c$ が小さくなるにつれて減少するので、不利である。さらに、DMFCの性能は、特に $\xi_c$ が約2未満であるときに、空気流量の変動の影響を非常に受けやすい。

30

【0051】

一方、DMFCで現在使用されている（上記で示したような）電解質膜よりも低いメタノール・クロスオーバー速度を有する電解質膜が、現在開発されつつある。例えば、ナフィオン（登録商標）112より低いメタノール・クロスオーバー速度を有する電解質膜が利用可能になりつつあり、燃料クロスオーバーを低減させるために、より厚い膜（例えば、ナフィオン（登録商標）1135、115および117）を使用する可能性が、依然として残っている。

40

【0052】

DMFCの $\eta_{fuel}$ は、近い将来80%より上に、さらには最大約100%まで増大されることが予想される。DMFCが燃料クロスオーバー速度の低い電解質膜を利用した状態で起こり得るそのような事態においては、例えば約95%の $\eta_{fuel}$ および約60 の気液分離器温度が所望される場合、燃料容器またはカートリッジ内のメタノール濃度が非常に高く、すなわち約2.5Mであり、 $\xi_c$ が非常に低く、すなわち約1.5でなければならない

50

【 0 0 5 3 】

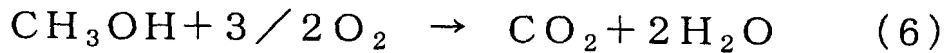
しかし、不利なことには、約 1.5 というそのような低い化学量論比  $\phi$  のとき、電気性能（例えば電力出力）が、 $\phi$  が幾分より高いとき、例えば  $\phi$  が約 2 であるときよりも大幅に低い。これらの明らかに相反する要因の結果、現在の D O F C / D M F C システムで、高電力出力と非常に高濃度の燃料の使用とを同時に達成することは困難である。

【 0 0 5 4 】

本開示は、高濃度液体燃料を用いて高電力出力で運転することができる、図 1 に示すシステム 10 などの D O F C / D M F C システムを得ることが、D O F C / D M F C システムに少量の未反応燃料、例えばメタノールを触媒燃焼するための装置を設けて、液状生成物（この場合は水）を生成し、それをシステムによって回収して、燃料供給との混合に使用する場合に可能であるという認識に基づくものである。具体的には、メタノールの触媒酸化反応は、以下の式（6）で表すことができる。

【 0 0 5 5 】

【化 4】



【 0 0 5 6 】

この反応は、システム 10 のアノード電極およびカソード電極で生ずる、上記の式（3）で表される全体としての電気化学的酸化反応と同じである。

【 0 0 5 7 】

この手法によれば、全体としての燃料効率  $\eta_{fuel}$  として上記に示した式（5）が、 $I_{c.o.}$ 、すなわち式（6）に従って触媒作用により反応（燃焼）する燃料の量に等価な電流密度を含むように変更され、したがって  $\eta_{fuel}$  は、以下の式（7）で示される。

【 0 0 5 8 】

【数 3】

$$\eta_{fuel} = \frac{I}{I + I_{xover} + I_{comb}} \quad (7)$$

【 0 0 5 9 】

したがって、本開示によれば、システム性能を増大させるために、燃料変換効率があわずかに犠牲になる。性能のあまりにも大きな低下を回避するには、比較的高い総エネルギー変換効率が維持されるように、適切な（すなわち最小の）量の燃料だけが、式（6）に従って触媒作用により反応することが好ましい。

【 0 0 6 0 】

図 2 に注意を向けると、図には、本開示の一実施形態による D O F C / D M F C システム 50 の一部分の簡略化された透視図が示されている。図示のように、システム 50 は、図 1 のシステム 10 と類似しているが、システム 50 には、未反応燃料の触媒反応、一般に酸化、例えば上記の式（6）に表すメタノール酸化を実施するための、触媒コンバータ 33 が設けられている。本実施形態によれば、触媒コンバータ 33 の上部の、コンバータ部分または区画 34 に対する導管 / 入口に、気液分離器 28 の排気導管 / 出口 32 を介して未反応燃料（およびガス）を含む排気ガスが供給され、上部の、コンバータ部分または区画 34 内で生ずる触媒反応のガス状生成物、例えば式（6）による  $\text{CO}_2$ 、および空気が、導管 / 出口 36 を介して大気中に排出される。触媒反応の液状生成物、例えば式（6）による  $\text{H}_2\text{O}$ 、および空気が、触媒コンバータ 33 の下部または区画 37 内に収集され

10

20

30

40

50

、コンバータ出口 / 液体戻り導管 35 を介して気液分離器 28 に戻され、気液分離器の液相 29 内の未反応燃料と混合される。触媒コンバータ 33 は、その上部のコンバータ部分が、例えばセラミック・ハニカムまたは多孔質カーボン・シート上に坦持した例えば Pt または PtRu 合金などの貴金属触媒を備えた、従来型のものでよい。

【0061】

次に図 3 を参照すると、図には、触媒コンバータ 33 が、アノード 12 の導管 / 出口と気液分離器 28 の入口の中間に配置された、本開示の別の実施形態による DOFC / DMFC システム 60 の簡略化された概略図が示されている。本実施形態によれば、アノード導管 / 出口の第 1 の部分 26 が、アノード 12 の出口を触媒コンバータ 33 の入口と流体的に接続し、アノード導管出口の第 2 の部分 26' が、触媒コンバータの出口を気液分離器 28 の入口と流体的に接続する。必要なガス、例えば式 (6) によるメタノールの触媒酸化の場合には空気が、酸化剤供給導管 21 の枝路 21' を介してコンバータ 33 に供給される。コンバータ 33 内での触媒反応の液状生成物、例えば式 (6) によるメタノールの触媒酸化の場合には  $H_2O$  が、触媒反応のガス状生成物 (および空気) と共に、アノード導管の第 2 の部分 26' を介して気液分離器 28 の入口に供給される。

【0062】

本実施形態によれば、触媒コンバータ 33 の入口から出口に延びるバイパス導管 26'' を設けることができる。燃料流量が少ない、例えば燃料の化学量論比が約 1.1 ~ 1.2 未満である場合、バイパス導管 26'' は不要である。というも、アノード 12 からの未反応燃料が全て、触媒作用により反応する場合、 $I_{comb}$  が運転電流密度  $I$  の約 20% 以下であり、 $f_{fuel}$  が大幅に低減されないためである。

【0063】

しかし、燃料流量が約 1.1 ~ 1.2 よりも大きい場合、バイパス導管 26'' が必要であり、未反応燃料の大部分が、第 2 の導管部分 26' を介して気液分離器 28 の入口へ供給されるようにバイパス導管 26'' を通過し、未反応燃料の少ない部分が、コンバータ 33 内で触媒作用により反応しなければならない。バイパス導管 26'' を通過する未反応燃料の量は、触媒コンバータ内で生成したい液状生成物 (例えば  $H_2O$ ) の量に応じて、例えば上記の式 (4) および (7) に従って決定することができる。ただし、燃料変換効率が大幅に低下しないことを条件とする。

【0064】

図 4 を参照すると、図には、燃料電池 2 のカソード電極 14 の触媒層が、アノード電極 12 からの未反応燃料を触媒転化 (燃焼) するために利用される、参考形態による DOFC / DMFC システム 70 の簡略化された概略図が示されている。本参考形態によれば、導管 26 が、アノード 12 の出口を、酸化剤 (空気) をカソード 14 の入口に供給する導管 21 と流体的に接続する。本参考形態は、カソード電位が低減されるため、システムの性能を犠牲にする恐れがあり、したがって燃料流量が非常に少ない、すなわち約 1.1 ~ 1.2 未満の場合が好ましい。

【0065】

本参考形態の変形形態によれば、導管 26 は、(前述の実施形態と同様に) 気液分離器の入口に接続された枝路 26' (図中に点線で示す) を含む。アノード 12 からの未反応燃料のうち、導管 26 を介してカソード 14 の入口導管 21 に供給される割合が、生成したい液状生成物 (例えば  $H_2O$ ) の量に応じて、上記の式 (4) および (7) に従って決定される。ただし、燃料変換効率が大幅に低下しないことを条件とする。

【0066】

本開示によってもたらされる上述の利点に加えて、

(1) 燃料電池内に、生成する液体 (例えば  $H_2O$ ) 量が増大するので、本開示の実施形態に従って酸化剤 (例えば空気) の流量を増大させることができ、それにより電池の電気性能および電力出力が向上すると同時に、燃料容器またはカートリッジ 18 内への、非常に高濃度の燃料 (例えば約 17M ~ 25M のメタノール) の貯蔵が容易になること、

(2) 気液分離器 28 から排出される排気ガス、例えば  $CO_2$  および  $H_2O$  蒸気に、例え

10

20

30

40

50

ばそれらと共に排出される未反応燃料（例えばメタノール、ホルムアルデヒド、蟻酸）の量が触媒酸化反応により低減され、またはなくなるので、より問題が少ないこと、および（3）システムが、例えば図4に示す参考形態のように、非常に小型になり得ることを含む、他のいくつかの利点をもたらされる。

【0067】

要約すると、本開示は、燃料電池のアノード電極から排出される未反応燃料の少量部分の触媒反応（酸化）が最適な電流発生を容易にし、燃料カートリッジ内に非常に高濃度の燃料（例えばメタノール）を貯蔵することができる、DOFC/DMFCシステムの最適な運転のための構造および方法を提供する。また、排気ガス中に含まれる望ましくない物質の量が、触媒反応によって大幅に低減され、すなわち排気が浄化される。最後に、本開示は、従来の技法および方法によって、DOFC/DMFCシステムに対して容易に実施

10

【0068】

先の説明では、本開示のより良い理解を与えるために、特定の材料、構造、プロセスなど、多くの特定の詳細が記載されている。しかし、本開示は、具体的に記載された詳細を用いず実施することができる。他の例では、本開示を不必要に曖昧にしないために、公知の加工材料および技法が詳細に説明されていない。

【0069】

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

20

【図面の簡単な説明】

【0070】

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

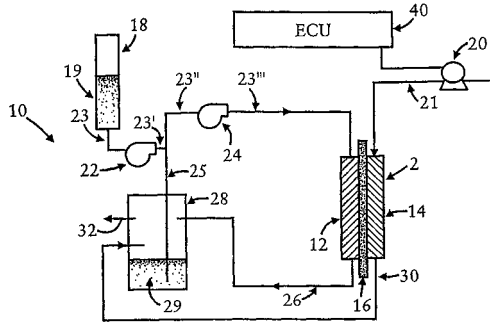
【図2】本開示の一実施形態によるDOFC/DMFCシステムの、簡略化された概略図である。

【図3】本開示の他の実施形態によるDOFC/DMFCシステムの、簡略化された概略図である。

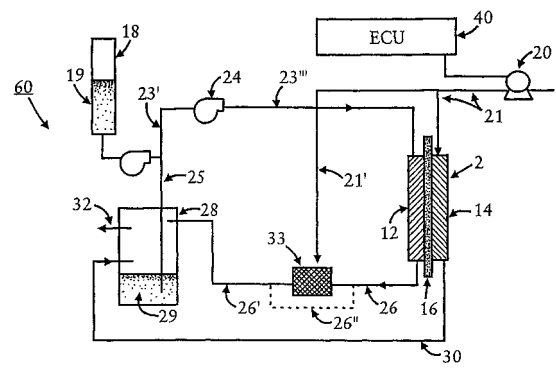
30

【図4】参考形態によるDOFC/DMFCシステムの、簡略化された概略図である。

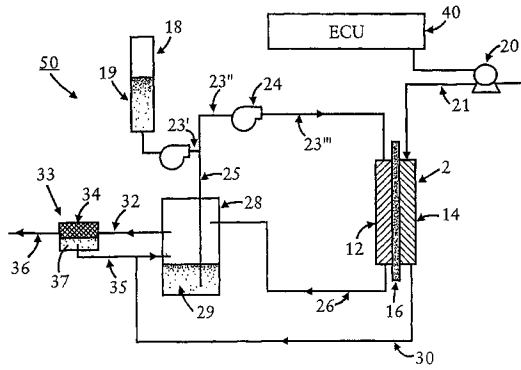
【図1】



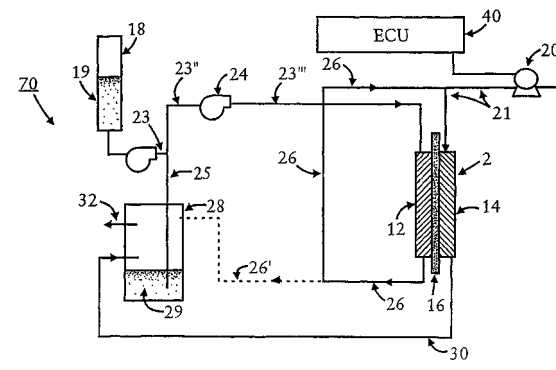
【図3】



【図2】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 秋山 崇

日本国大阪府吹田市出口町21-15-403

(72)発明者 ウォン, チャン-ヤン

アメリカ合衆国 16801 ペンシルバニア州, ステート カレッジ, チャールストン ドライブ 2244

(72)発明者 ルー, グオキアン

アメリカ合衆国 16801 ペンシルバニア州, ステート カレッジ, ウェスト アーロン ドライブ, 930ビー

審査官 菊地 牧子

(56)参考文献 特開2005-025959(JP, A)

特表2005-531889(JP, A)

国際公開第2005/088752(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/00 - 8/24