



(43) 国際公開日
2006 年 10 月 12 日 (12.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/106969 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/JP2006/306939

(22) 国際出願日: 2006 年 3 月 31 日 (31.03.2006)

(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2005-100340 2005 年 3 月 31 日 (31.03.2005) 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): 佐藤 麻子 (SATO, Asako) [JP/JP]. 根岸 信保 (NEGISHI, Nobuyasu) [JP/JP]. 菅 博史 (KAN, Hirofumi) [JP/JP].

市川 勝美 (ICHIKAWA, Katsumi) [JP/JP]. 小野寺 真一 (ONODERA, Shinichi) [JP/JP]. 工藤 雅一 (KUDO, Masakazu) [JP/JP].

(74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 2 番 9 号 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).

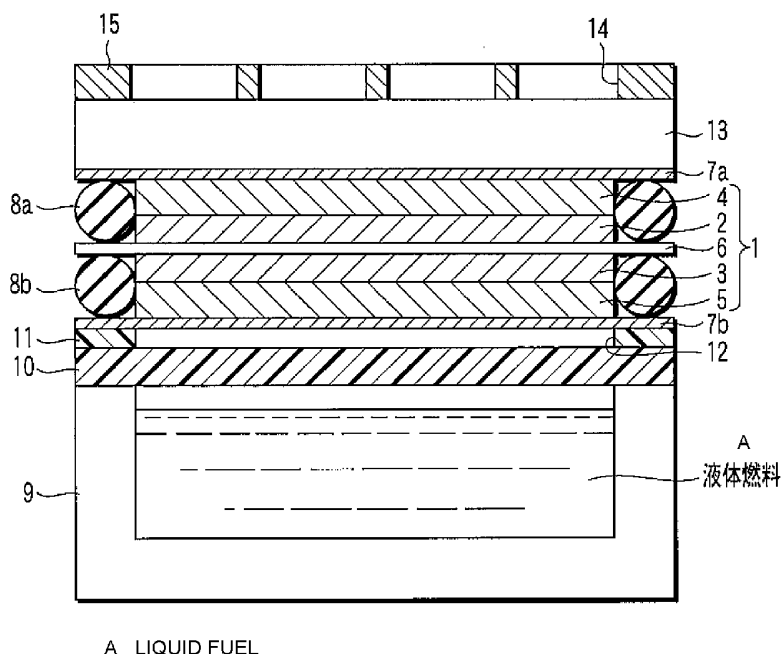
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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: Disclosed is a fuel cell using a liquid fuel having a methanol concentration of more than 50 mol% but not more than 100 mol%, which comprises a cathode catalyst layer (2), an anode catalyst layer (3) to which the evaporated component of the liquid fuel is supplied, and a proton conducting membrane (6) arranged between the cathode catalyst layer (2) and the anode catalyst layer (3). When the total thickness of the cathode catalyst layer (2) and the anode catalyst layer (3) is L and the thickness of the proton conducting membrane (6) is L_0 , the ratio of the thickness L to the thickness L_0 ($L:L_0$) is more than 1:1 but not more than 5:1.

/ 続葉有 /



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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

(57) 要約: メタノール濃度が50モル%よりも多く、かつ100モル%以下である液体燃料を用いる燃料電池であって、カソード触媒層(2)と、前記液体燃料の気化成分が供給されるアノード触媒層(3)と、前記カソード触媒層(2)と前記アノード触媒層(3)の間に配置されるプロトン伝導性膜(6)とを具備し、前記カソード触媒層(2)および前記アノード触媒層(3)の合計厚さをLとし、前記プロトン伝導性膜(6)の厚さをL₀とした際に、厚さL₀に対する厚さLの比(L:L₀)が1:1よりも大きく、5:1以下である燃料電池。

明 細 書

燃料電池

技術分野

- [0001] 本発明は、液体燃料を気化させた気化燃料をアノード触媒層に供給する方式の燃料電池に関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の各種電子機器は、半導体技術の発達と共に小型化され、燃料電池をこれらの小型機器用の電源に用いることが試みられている。燃料電池は、燃料と酸化剤を供給するだけで発電することができ、燃料のみを交換すれば連続して発電できるという利点を有しているため、小型化が出来れば携帯電子機器の作動に極めて有利なシステムといえる。特に、直接メタノール型燃料電池(DMFC; direct methanol fuel cell)は、エネルギー密度の高いメタノールを燃料に用い、メタノールから電極触媒上で直接電流を取り出せるため、改質器も不要なことから小型化が可能である。また、DMFCは、燃料の取り扱いも水素ガス燃料に比べて容易なことから小型機器用電源として有望である。
- [0003] DMFCの燃料の供給方法としては、液体燃料を気化してからブロー等で燃料電池内に送り込む気体供給型DMFCと、液体燃料をそのままポンプ等で燃料電池内に送り込む液体供給型DMFC、更に、特許公報第3413111号に示すような内部気化型DMFC等が知られている。
- [0004] 特許公報第3413111号に示す内部気化型DMFCは、液体燃料を保持する燃料浸透層と、燃料浸透層中に保持された液体燃料のうち気化成分を拡散させるための燃料気化層とを備えるもので、気化した液体燃料が燃料気化層から燃料極に供給される。特許公報第3413111号では、液体燃料としてメタノールと水が1:1のモル比で混合されたメタノール水溶液が使用され、メタノールと水の双方を気化ガスの形で燃料極に供給している。
- [0005] このような特許公報第3413111号に示す内部気化型DMFCによると、十分に高い出力特性を得られなかった。水はメタノールに比べて蒸気圧が低く、水の気化速

度はメタノールの気化速度に比べて遅いため、メタノールも水も燃料気化層を通して燃料極に供給しようとする、メタノール供給量に対する水の相対的な供給量が不足する。その結果、メタノールを内部改質する反応の反応抵抗が高くなるため、十分な出力特性を得られなくなるのである。

発明の開示

[0006] 本発明の目的は、液体燃料の気化成分が供給されるアノード触媒層を備えた燃料電池の出力特性を向上させることにある。

[0007] 本発明に係る態様によれば、カソード触媒層と、液体燃料の気化成分が供給されるアノード触媒層と、前記カソード触媒層と前記アノード触媒層の間に配置されるプロトン伝導性膜とを具備する燃料電池であって、

前記液体燃料は、メタノール濃度が50モル%よりも多く、かつ100モル%以下であり、前記カソード触媒層および前記アノード触媒層の合計厚さ L と前記プロトン伝導性膜の厚さ L_0 との比($L:L_0$)が1:1よりも大きく、5:1以下である燃料電池が提供される。

[0008] 本発明に係る別の態様によれば、メタノール濃度が50モル%よりも多く、かつ100モル%以下である液体燃料を用いる燃料電池であって、

カソード触媒層と、

前記液体燃料の気化成分が供給されるアノード触媒層と、

前記カソード触媒層と前記アノード触媒層の間に配置されるプロトン伝導性膜とを具備し、

前記カソード触媒層および前記アノード触媒層の合計厚さを L とし、前記プロトン伝導性膜の厚さを L_0 とした際に、厚さ L_0 に対する厚さ L の比($L:L_0$)が1:1よりも大きく、5:1以下である燃料電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1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を示す模式的な断面図である。

[図2]図2は、実施例1～5及び比較例1～3の直接メタノール型燃料電池についての電流密度とセル電圧との関係を示す特性図である。

[図3]図3は、実施例1～5及び比較例1～3の直接メタノール型燃料電池についての出力密度の経時変化を示す特性図である。

[図4]図4は、実施例1～7及び比較例1～4の直接メタノール型燃料電池についての電流密度とセル電圧との関係を示す特性図である。

[図5]図5は、実施例1～7及び比較例1～4の直接メタノール型燃料電池についての出力密度の経時変化を示す特性図である。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、液体燃料の気化成分をアノード触媒層に供給するための燃料気化層を具備した燃料電池において、以下の(a)、(b)の構成を満足することによって、カソード触媒層中の水分でアノード触媒層を十分に加水することができるため、燃料電池の出力特性と出力の経時安定性とが向上されることを見出したのである。

[0011] (a)液体燃料中のメタノール濃度を50モル%よりも多く、かつ100モル%以下にする。

[0012] (b)カソード触媒層およびアノード触媒層の合計厚さ L とプロトン伝導性膜の厚さ L_0 との比、すなわちカソード触媒層およびアノード触媒層の合計厚さ L のプロトン伝導性膜の厚さ L_0 に対する厚さ比($L:L_0$)を1:1よりも大きく、5:1以下にする。厚さ比($L:L_0$)は、プロトン伝導性膜の厚さ L_0 を1とした際の合計厚さ L の割合を示している。

[0013] 液体燃料中のメタノール濃度を50モル%よりも多く、100モル%以下にすることによって、燃料気化層を通してアノード触媒層に供給される水分量を減少もしくは皆無にすることができる。一方、カソード触媒層では、発電によって水が生成するが、厚さ比($L:L_0$)を1:1よりも大きく、5:1以下にすることによって、メタノールクロスオーバーの問題を生じさせることなく、カソード触媒層での単位容積当りの水の生成量を多くすることができる。

[0014] プロトン伝導性膜に対する触媒層厚さ比とメタノール濃度を上記のように規定することによって、カソード触媒層の水分保持量がアノード触媒層の水分保持量よりも多い状態を形成することができるため、浸透圧現象によって、カソード触媒層からアノード触媒層への水の拡散を促すことができる。従って、アノード触媒層への水の供給を燃

料気化層のみで行っていた場合に比して、アノード触媒層への水供給が良好になるため、燃料の内部改質反応の反応抵抗を低くすることができ、出力特性と出力の経時安定性が向上されるのである。

- [0015] また、本発明により、カソード触媒層で発生した水をアノード触媒層における液体燃料の内部改質反応に使用可能となったことから、カソード触媒層で発生した水の燃料電池外への排出等の処理が軽減できると共に、液体燃料への水の供給のための特別な構成を必要とせず、簡便な構成の燃料電池を提供することができる。
- [0016] さらに、本発明によれば、従来は理論上使用することの出来なかった、化学量論比を超える濃厚な燃料を使用することが出来る。また、液体燃料タンクの小型化を図ることも可能になる。
- [0017] 厚さ比($L:L_0$)を前記範囲に限定する理由を詳しく説明する。厚さ比($L:L_0$)を1:1以下にすると、カソード触媒層での単位容積当りの水の生成量が不足するため、アノード触媒層の保水が不十分になる。一方、厚さ比($L:L_0$)が5:1を超えると、メタノールクロスオーバーが生じやすくなる。厚さ比($L:L_0$)のより好ましい範囲は、2:1～5:1である。厚さ比($L:L_0$)のさらに好ましい範囲は、2:1～4:1である。
- [0018] さらに本発明者らは、アノード触媒層の厚さ L_1 とカソード触媒層の厚さ L_2 との比、すなわち、アノード触媒層の厚さ L_1 のカソード触媒層の厚さ L_2 に対する厚さ比($L_1:L_2$)を1:1～2:1の範囲にすることによって、燃料電池の出力特性と出力の経時安定性がさらに向上されることも見出したのである。なお、厚さ比($L_1:L_2$)は、カソード触媒層の厚さ L_2 を1とした際のアノード触媒層の厚さ L_1 の割合を示している。
- [0019] 厚さ比($L_1:L_2$)を1:1以上にすることによって、アノード触媒層からの水分の蒸散を抑制することができる。また、アノード触媒層での保水がよくなり、触媒層のプロトン伝導膜近傍でメタノールと混合可能な水分量を増やすことができる。これにより、反応のストイキオが確保されるほか、高濃度のメタノールに弱い触媒層バインダーを保護することができる。但し、厚さ比($L_1:L_2$)が2:1よりも大きくなると、カソードにかかる過電圧が大きくなり、カソード側の触媒やプロトン伝導膜に経時劣化を招く恐れがある。
- [0020] 以上の理由から、厚さ比($L_1:L_2$)を1:1～2:1の範囲にすることによって、燃料電池の出力特性と出力の経時安定性がさらに向上されるのである。

[0021] 厚さ比 ($L_1 : L_2$) のさらに好ましい範囲は、1:1～1.5:1である。

[0022] 以下、カソード触媒層、アノード触媒層、プロトン伝導性膜、液体燃料及び燃料気化層について説明する。

[0023] 1) カソード触媒層及びアノード触媒層

カソード触媒層及びアノード触媒層に含有される触媒としては、例えば、白金族元素の単体金属 (Pt、Ru、Rh、Ir、Os、Pd等)、白金族元素を含有する合金などを挙げることができる。アノード触媒には、メタノールや一酸化炭素に対する耐性の強い Pt-Ru、カソード触媒には、白金を用いることが望ましいが、これに限定されるものではない。例えば、メタノール酸化還元に対する活性をもつ物質をアノード触媒に、プロトンの酸素による酸化に対する活性をもつ物質をカソード触媒に使用することができる。

[0024] また、炭素材料のような導電性担持体を使用する担持触媒を使用しても、あるいは無担持触媒を使用しても良い。

[0025] 2) プロトン伝導性膜

プロトン伝導性電解質膜に含有されるプロトン伝導性材料としては、例えば、スルホン酸基を有するフッ素系樹脂 (例えば、パーフルオロスルホン酸系ポリマー)、スルホン酸基を有する hidrocarbon 系樹脂、スルホン酸基を有すると共に主鎖中にイミド基もしくはアミノ基を有する hidrocarbon 系樹脂、タングステン酸やリンタングステン酸などの無機物等が挙げられるが、これらに限定される物ではない。

[0026] アノード触媒層の保水を良好にするためには、パーフルオロスルホン酸系ポリマーを含むプロトン伝導性膜を使用することが望ましい。

[0027] ここで、パーフルオロスルホン酸系ポリマーとしては、例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸を挙げることができ、架橋または重合してできたポリマーであり、主鎖のフッ素置換度および重合度、側鎖の長さ等によってさまざまな特性を示す。

[0028] プロトン伝導性膜の厚さは、100 μ m 以下にすることが望ましい。これにより、カソード触媒層からアノード触媒層への水の拡散をさらに促すことが可能になり、高出力を得ることができる。但し、プロトン伝導性電解質膜の厚さを10 μ m 未満にすると、電解質膜の強度が低下する恐れがあることから、プロトン伝導性電解質膜の厚さは10～1

00 μm の範囲にすることがより好ましい。より好ましくは、10～80 μm の範囲である。

[0029] 3) 液体燃料

液体燃料には、例えば、メタノール濃度が50モル%よりも多く、100モル%未満のメタノール水溶液、メタノール濃度が100モル%、すなわち、純メタノールを使用することができる。また、純メタノールの純度は、95重量%以上100重量%以下にすることが望ましい。

[0030] 4) 燃料気化層

燃料気化層として、例えば、液体燃料の気化成分のみを透過させて、液体燃料は透過できない、気液分離膜を用いることができる。ここで、液体燃料の気化成分とは、液体燃料として液体のメタノールを使用した場合、気化したメタノールを意味し、液体燃料としてメタノール水溶液を使用した場合にはメタノールの気化成分と水の気化成分からなる混合ガスを意味する。気液分離膜としては、例えば、シリコーンゴムシートを使用することができる。

[0031] 以下、本発明に係る燃料電池の一実施形態である直接メタノール型燃料電池を図面を参照して説明する。

[0032] 図1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を示す模式的な断面図である。

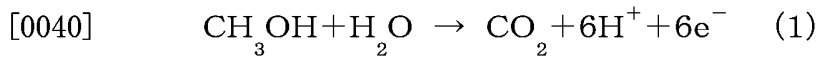
[0033] 図1に示すように、膜電極接合体(MEA) 1は、カソード触媒層2及びカソードガス拡散層4からなるカソード極と、アノード触媒層3及びアノードガス拡散層5からなるアノード極と、カソード触媒層2とアノード触媒層3の間に配置されるプロトン伝導性の電解質膜6とを備えるものである。

[0034] カソード触媒層2はカソードガス拡散層4上に積層され、かつアノード触媒層3はアノードガス拡散層5上に積層されている。カソードガス拡散層4はカソード触媒層2に酸化剤を均一に供給する役割を担うものであるが、カソード触媒層2の集電体も兼ねている。一方、アノードガス拡散層5はアノード触媒層3に燃料を均一に供給する役割を果たすと同時に、アノード触媒層3の集電体も兼ねている。カソード導電層7a及びアノード導電層7bは、それぞれ、カソードガス拡散層4及びアノードガス拡散層5と接している。カソード導電層7a及びアノード導電層7bには、例えば、金などの金属材料

料からなる多孔質層(例えばメッシュ)をそれぞれ使用することが出来る。

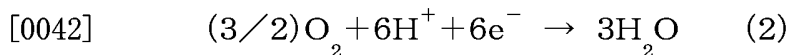
- [0035] 矩形棒状のカソードシール材8aは、カソード導電層7aとプロトン伝導性電解質膜6との間に位置すると共に、カソード触媒層2及びカソードガス拡散層4の周囲を囲んでいる。一方、矩形棒状のアノードシール材8bは、アノード導電層7bとプロトン伝導性電解質膜6との間に位置すると共に、アノード触媒層3及びアノードガス拡散層5の周囲を囲んでいる。カソードシール材8a及びアノードシール材8bは、膜電極接合体1からの燃料漏れ及び酸化剤漏れを防止するためのオーリングである。
- [0036] 膜電極接合体1の下方には、液体燃料タンク9が配置されている。液体燃料タンク9内には、液体のメタノールあるいはメタノール水溶液が収容されている。液体燃料タンク9の開口端には、燃料気化層10として例えば、気液分離膜10が液体燃料タンク9の開口部を覆うように配置されている。
- [0037] 気液分離膜10とアノード導電層7bの間には、樹脂製のフレイム11が配置されている。フレイム11で囲まれた空間は、気液分離膜10を拡散してきた気化燃料を一時的に収容しておく気化燃料収容室12(いわゆる蒸気溜り)として機能する。この気化燃料収容室12及び気液分離膜10の透過メタノール量抑制効果により、一度に多量の気化燃料がアノード触媒層3に供給されるのを回避することができ、メタノールクロスオーバーの発生を抑えることが可能である。なお、フレイム11は、矩形のフレイムで、例えばPETのような熱可塑性ポリエステル樹脂から形成される。
- [0038] 一方、膜電極接合体1の上部に積層されたカソード導電層7a上には、保湿板13が積層されている。酸化剤である空気を取り入れるための空気導入口14が複数個形成された表面層15は、保湿板13の上に積層されている。表面層15は、膜電極接合体1を含むスタックを加圧してその密着性を高める役割も果たしているため、例えば、SUS304のような金属から形成される。保湿板13は、カソード触媒層2において生成した水の蒸散を抑止する役割をなすと共に、カソードガス拡散層4に酸化剤を均一に導入することによりカソード触媒層2への酸化剤の均一拡散を促す補助拡散層としての役割も果たしている。
- [0039] 上述したような構成の直接メタノール型燃料電池によれば、液体燃料タンク9内の液体燃料(例えばメタノール水溶液)が気化し、気化したメタノールと水が気液分離膜

10を拡散し、気化燃料収容室12に一旦収容され、そこから徐々にアノードガス拡散層5を拡散してアノード触媒層3に供給され、以下の反応式(1)に示すメタノールの内部改質反応を生じる。



また、液体燃料として純メタノールを使用した場合には、燃料気化層からの水の供給がないため、カソード触媒層2に混入したメタノールの酸化反応により生成した水やプロトン伝導性電解質膜6中の水分等がメタノールと反応して前述した(1)式の内部改質反応が生じるか、あるいは前述した(1)式によらない水不使用の反応機構で内部改質反応が生じる。

[0041] これら内部改質反応で生成したプロトン(H^+)はプロトン伝導性電解質膜6を拡散してカソード触媒層3に到達する。一方、表面層15の空気導入口14から取り入れられた空気は、保湿板13とカソードガス拡散層4を拡散してカソード触媒層2に供給される。カソード触媒層2では、下記(2)式に示す反応によって水が生成する、つまり発電反応が生じる。



発電反応が進行すると、前述した(2)式の反応などによってカソード触媒層2中に水が生成する。カソード触媒層2およびアノード触媒層3の合計厚さ L とプロトン伝導性膜6の厚さ L_0 との比($L:L_0$)が1:1よりも大きく、5:1以下であるため、単位容積当りの水の生成量を増加させることができる。生成した水は、カソードガス拡散層4内を拡散して保湿板13に到達するものの、保湿板13によって蒸散を阻害される。よって、厚さ比の規定と保湿板の使用により、カソード触媒層2中の水分貯蔵量を増加させることができる。さらに、液体燃料のメタノール濃度が50モル%を超え、かつ100モル%以下であるため、燃料気化層からアノード触媒層に供給される水分量を少なくすることができる。

[0043] その結果、発電反応の進行に伴ってカソード触媒層2の水分保持量がアノード触媒層3の水分保持量よりも多い状態を作り出すことができるため、浸透圧現象によって、カソード触媒層2に生成した水がプロトン伝導性電解質膜6を通過してアノード触媒層3に移動する反応が促進される。これにより、アノード触媒層への水供給速度を

燃料気化層のみに頼っていた場合に比べて向上することができ、前述した(1)式に示すメタノールの内部改質反応を促すことができる。よって、出力密度を高くすることができると共に、その高い出力密度を長期間に亘り維持することが可能となる。

[0044] 本発明においては、上記実施形態に限らず、液体燃料のメタノール濃度が50モル%よりも多く、かつ100モル%以下であり、かつカソード触媒層2およびアノード触媒層3の合計厚さ L とプロトン伝導性膜6の厚さ L_0 との比($L:L_0$)が1:1よりも大きく、5:1以下であるものであれば、何ら限定されるものではない。例えば、カソードガス拡散層と表面層との間に保湿板を配置しない構成とすることも可能である。

[0045] 以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

[0046] (実施例1)

＜アノード極の作製＞

アノード用触媒(Pt:Ru=1:1)担持カーボンプラックにパーフルオロカーボンスルホン酸溶液と水及びメキシプロパノールを添加し、前記触媒担持カーボンプラックを分散させてペーストを調製した。得られたペーストをアノードガス拡散層としての多孔質カーボンペーパーに塗布することにより、厚さが160 μm (カーボンペーパーの厚さを除く)のアノード触媒層を得た。

[0047] ＜カソード極の作製＞

カソード用触媒(Pt)担持カーボンプラックにパーフルオロカーボンスルホン酸溶液と水及びメキシプロパノールを加え、前記触媒担持カーボンプラックを分散させてペーストを調製した。得られたペーストをカソードガス拡散層としての多孔質カーボンペーパーに塗布することにより、厚さが140 μm (カーボンペーパーの厚さを除く)のカソード触媒層を得た。

[0048] ＜セルの組み立て＞

アノード触媒層とカソード触媒層の間に、プロトン伝導性電解質膜として厚さが50 μm で、含水率が10～20重量%のパーフルオロカーボンスルホン酸膜(nafion膜、デュポン社製)を配置し、これらにホットプレスを施すことにより、膜電極接合体(MEA)を得た。このようにして得られたMEAの断面写真から各層の厚さを計測した。カーボンペーパーを除いたアノード触媒層の厚さが100 μm で、カーボンペーパーを

除いたカソード触媒層の厚さは $80\mu\text{m}$ で、プロトン伝導性電解質膜の厚さは $48\mu\text{m}$ であった。

- [0049] カソード触媒層およびアノード触媒層の合計厚さ L とプロトン伝導性電解質膜の厚さ L_0 との比、すなわちプロトン伝導性電解質膜の厚さ L_0 に対する合計厚さ L の厚さ比($L:L_0$)、及びアノード触媒層の厚さ L_1 とカソード触媒層の厚さ L_2 との比、すなわちカソード触媒層の厚さ L_2 に対するアノード触媒層の厚さ L_1 の厚さ比($L_1:L_2$)を下記表1に示す。
- [0050] 保湿板として厚さが $500\mu\text{m}$ で、透気度が $2\text{秒}/100\text{cm}^3$ (JIS P-8117)で、透湿度が $4000\text{g}/\text{m}^2\text{24h}$ (JIS L-1099 A-1法)のポリエチレン製多孔質フィルムを用意した。
- [0051] フレーム11は、PET製で、厚さは $25\mu\text{m}$ である。また、気液分離膜として、厚さが $200\mu\text{m}$ のシリコンゴムシートを用意した。
- [0052] 得られた膜電極接合体1、保湿板13、フレーム11、気液分離膜10を用いて前述した図1に示す構造を有する内部気化型の直接メタノール型燃料電池を組み立てた。この際、燃料タンクには、純度が99.9重量%の純メタノールを 2mL 収容した。
- [0053] (実施例2～5及び比較例1, 2)
- 得られたMEAの断面写真から計測される各層の厚さ、厚さ比($L:L_0$)及び厚さ比($L_1:L_2$)を下記表1に示すようにすること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして内部気化型の直接メタノール型燃料電池を組み立てた。
- [0054] なお、各層の厚さは、カーボンペーパーへの塗布厚さ及びパーフルオロカーボンスルホン酸膜のプレス前の厚さを調整することにより下記表1に示すように設定した。
- [0055] (比較例3)
- 燃料タンクに純メタノールの代わりに濃度が10重量%のメタノール水溶液を収容すると共に、カソード拡散層と表面層の間に保湿板を配置しないこと以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして内部気化型の直接メタノール型燃料電池を組み立てた。
- [表1]

表1

	アノード触媒層 厚さ(μm)	カソード触媒層 厚さ(μm)	アノード触媒層とカソード触媒層 厚さ比(L ₁ :L ₂)	プロトン伝導性膜 厚さ(μm)	触媒層合計厚さとプロトン伝導性膜 厚さ比(L:L ₀)
実施例1	100	80	1.25:1	48	3.8:1
実施例2	65	50	1.3:1	30	3.8:1
実施例3	65	50	1.3:1	48	2.4:1
実施例4	50	50	1:1	30	3.3:1
実施例5	45	50	0.9:1	30	3.2:1
比較例1	40	50	0.8:1	100	0.9:1
比較例2	100	80	1.25	30	6.0:1
比較例3	100	80	1.25:1	48	3.8:1
実施例6	115	90	1.3:1	48	4.2:1
実施例7	70	50	1.3:1	80	1.5:1
比較例4	100	80	1.25:1	48	3.8:1(メタノール 20wt%)

[0056] 得られた実施例1～5及び比較例1～3の燃料電池について、電流－電圧曲線(I

—V曲線)を測定した。また、室温にて一定負荷で発電を行い、その際の電池出力の経時変化を測定した。横軸が発電時間で、縦軸が出力密度である。出力密度については、実施例1の最高出力密度を100とした際の相対出力密度で表わしている。

[0057] 図2及び図3から明らかなように、触媒層の合計厚さ L とプロトン伝導性膜の厚さ L_0 との比($L:L_0$)が1:1よりも大きく、5:1以下である実施例1～5の燃料電池は、厚さ比 $L:L_0$ が前記範囲を外れる比較例1, 2の燃料電池並びにメタノール濃度が50モル%以下の比較例3の燃料電池に比較して、負荷電流を増加させた際の電圧降下が小さく、かつ出力密度の経時安定性に優れていることが理解できる。

[0058] 実施例1～5の中でも、アノード触媒層の厚さ L_1 とカソード触媒層の厚さ L_2 との比($L_1:L_2$)が1:1～2:1の範囲である実施例1～4の燃料電池は、アノード触媒層の厚さ L_1 がカソード触媒層の厚さ L_2 に比して薄い実施例5の燃料電池よりも高い電圧が得られ、また、出力密度の経時安定性に優れている。

[0059] (実施例6～7)

得られたMEAの断面写真から計測される各層の厚さ、厚さ比($L:L_0$)及び厚さ比($L_1:L_2$)を前述の表1に示すようにすること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして内部気化型の直接メタノール型燃料電池を組み立てた。

[0060] なお、各層の厚さは、カーボンペーパーへの塗布厚さ及びパーフルオロカーボンスルホン酸膜のプレス前の厚さを調整することにより前記表1に示すように設定した。

[0061] (比較例4)

燃料タンクに純メタノールの代わりに濃度が20重量%のメタノール水溶液を収容すると共に、カソード拡散層と表面層の間に保湿板を配置しないこと以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして内部気化型の直接メタノール型燃料電池を組み立てた。

[0062] 得られた実施例6～7及び比較例4の燃料電池について、電流—電圧曲線(I—V曲線)を測定した。その結果を図4に示す。また、室温にて一定負荷で発電を行い、その際の電池出力の経時変化を測定した。その結果を図5に示す。図5の横軸が発電時間で、縦軸が出力密度である。出力密度は、実施例1の最高出力密度を100とした際の相対出力密度で表わされている。図4及び図5には、前述した実施例1～5

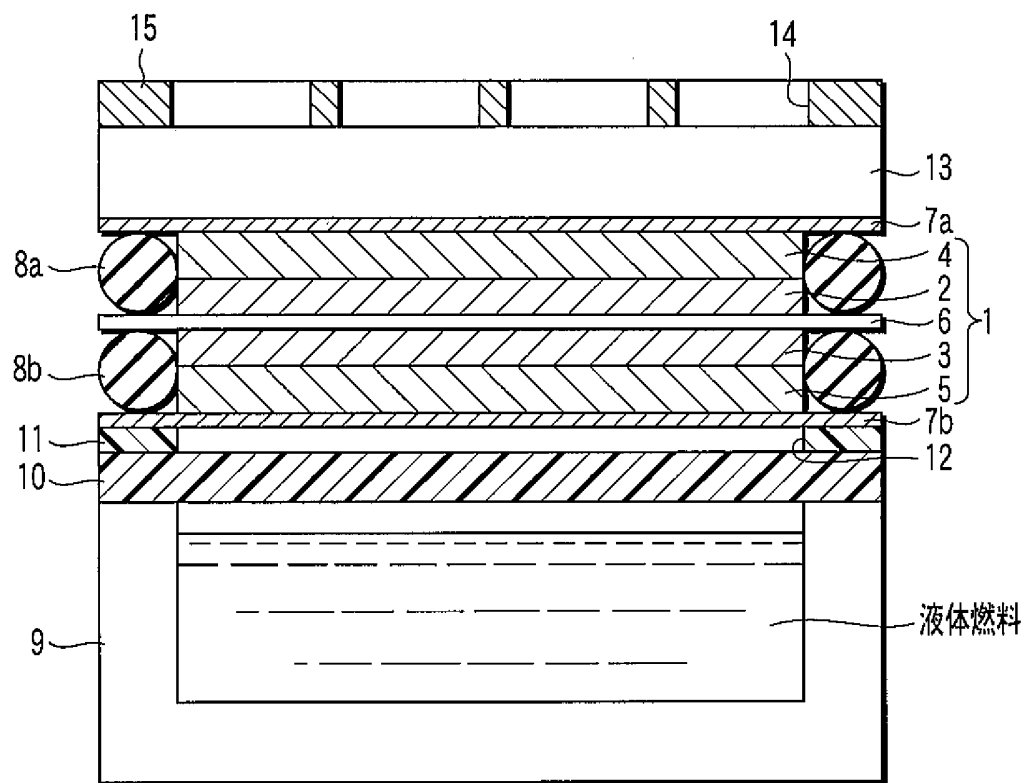
及び比較例1～3の結果を併記する。

- [0063] 図4及び図5から明らかなように、触媒層の合計厚さ L のプロトン伝導性膜の厚さ L_0 に対する比($L:L_0$)が1:1よりも大きく、5:1以下である実施例6～7の燃料電池は、電流密度を増加させた際の電圧降下が比較例1～4に比して緩やかで、また、出力密度の経時安定性が比較例1～4に比して優れていることが理解できる。
- [0064] 液体燃料のメタノール濃度が50モル%以下の場合、厚さ比($L:L_0$)が1:1よりも大きく、5:1以下であっても、比較例3、4に示す通りに、電流密度を増加させた際の電圧降下幅が実施例1～7に比して大きくなった。また、比較例3、4の燃料電池は、初期の出力密度が実施例1～7に比して低かった。
- [0065] 実施例1～7の中でも、厚さ比($L:L_0$)が2:1以上で、5:1以下の実施例1～6の燃料電池は、厚さ比($L:L_0$)が1.5:1である実施例7の燃料電池に比して、電流密度を増加させた際の電圧降下幅が小さく、また、出力密度の経時安定性に優れていた。
- [0066] 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。

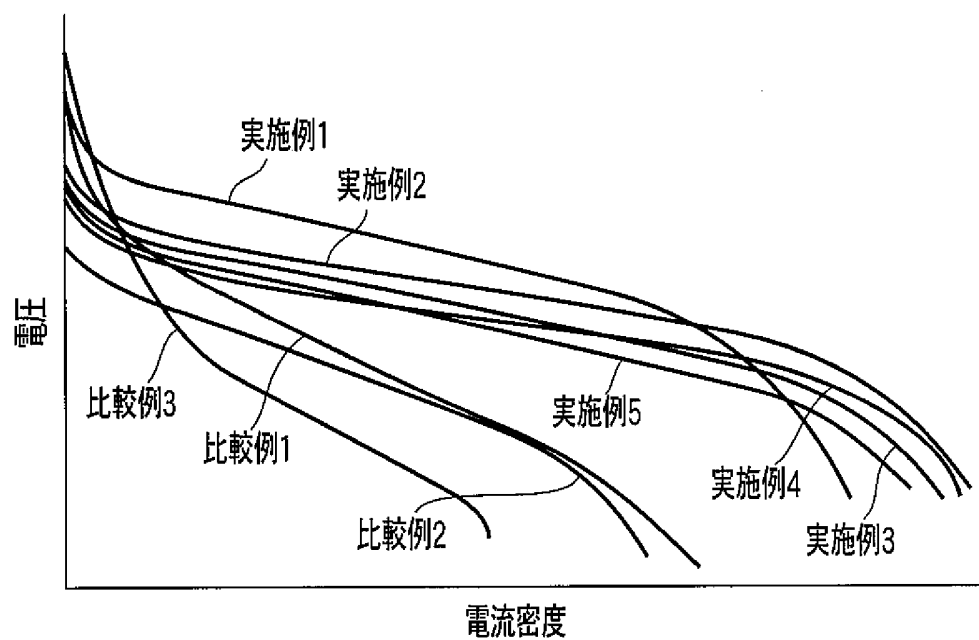
請求の範囲

- [1] メタノール濃度が50モル%よりも多く、かつ100モル%以下である液体燃料を用いる燃料電池であって、
カソード触媒層と、
前記液体燃料の気化成分が供給されるアノード触媒層と、
前記カソード触媒層と前記アノード触媒層の間に配置されるプロトン伝導性膜とを具備し、
前記カソード触媒層および前記アノード触媒層の合計厚さを L とし、前記プロトン伝導性膜の厚さを L_0 とした際に、厚さ L_0 に対する厚さ L の比($L:L_0$)が1:1よりも大きく、5:1以下である燃料電池。
- [2] 前記厚さ L_0 に対する厚さ L の比($L:L_0$)が2:1以上、5:1以下である請求項1記載の燃料電池。
- [3] 前記厚さ L_0 に対する厚さ L の比($L:L_0$)が2:1以上、4:1以下である請求項1記載の燃料電池。
- [4] 前記アノード触媒層の厚さを L_1 とし、前記カソード触媒層の厚さを L_2 とした際に、厚さ L_2 に対する厚さ L_1 の比($L_1:L_2$)が1:1～2:1の範囲である請求項1記載の燃料電池。
- [5] 前記厚さ L_2 に対する厚さ L_1 の比($L_1:L_2$)が1:1～1.5:1の範囲である請求項1記載の燃料電池。
- [6] 前記プロトン伝導性膜はパーフルオロスルホン酸系ポリマーを含有する請求項1～5いずれか1項記載の燃料電池。
- [7] 前記プロトン伝導性膜の厚さは100 μ m以下である請求項1～5いずれか1項記載の燃料電池。
- [8] 前記プロトン伝導性膜の厚さは10～100 μ mである請求項1～5いずれか1項記載の燃料電池。
- [9] 前記プロトン伝導性膜の厚さは10～80 μ mである請求項1～5いずれか1項記載の燃料電池。

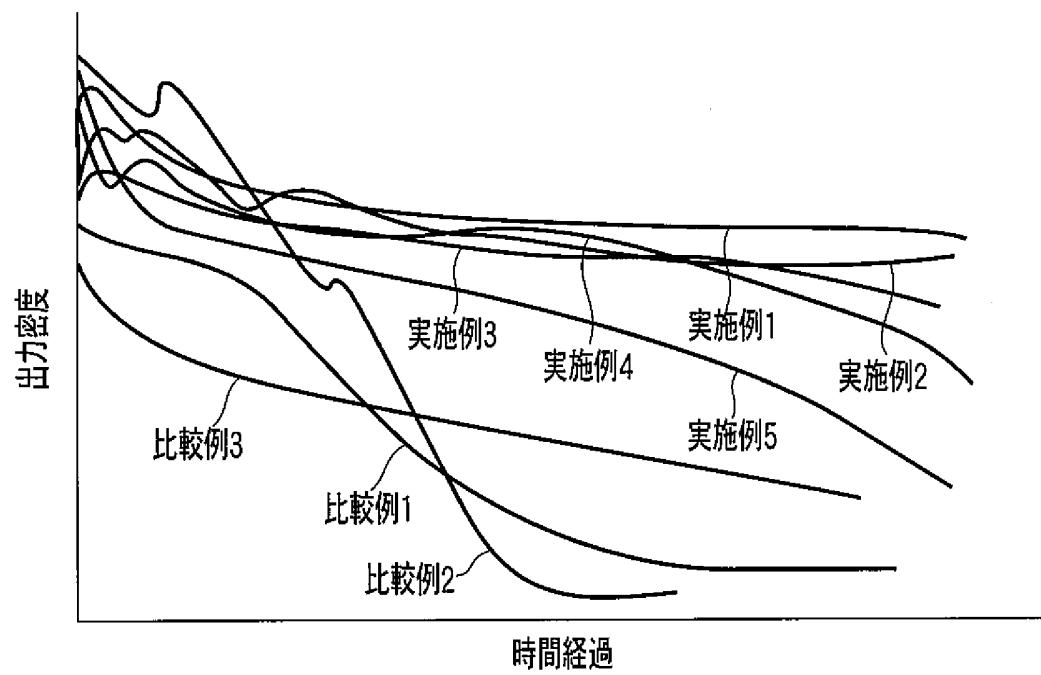
[図1]



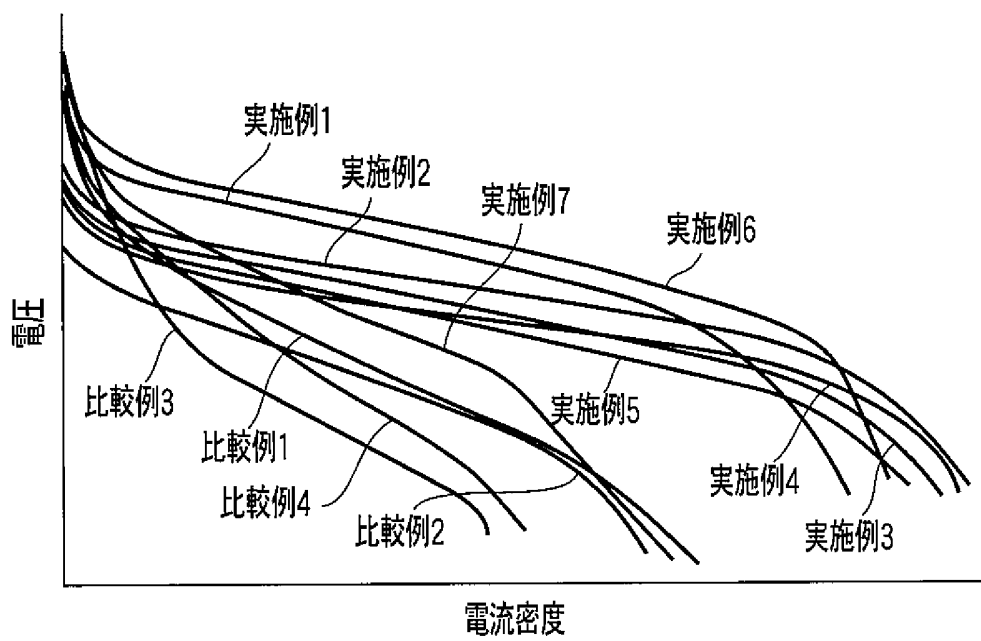
[図2]



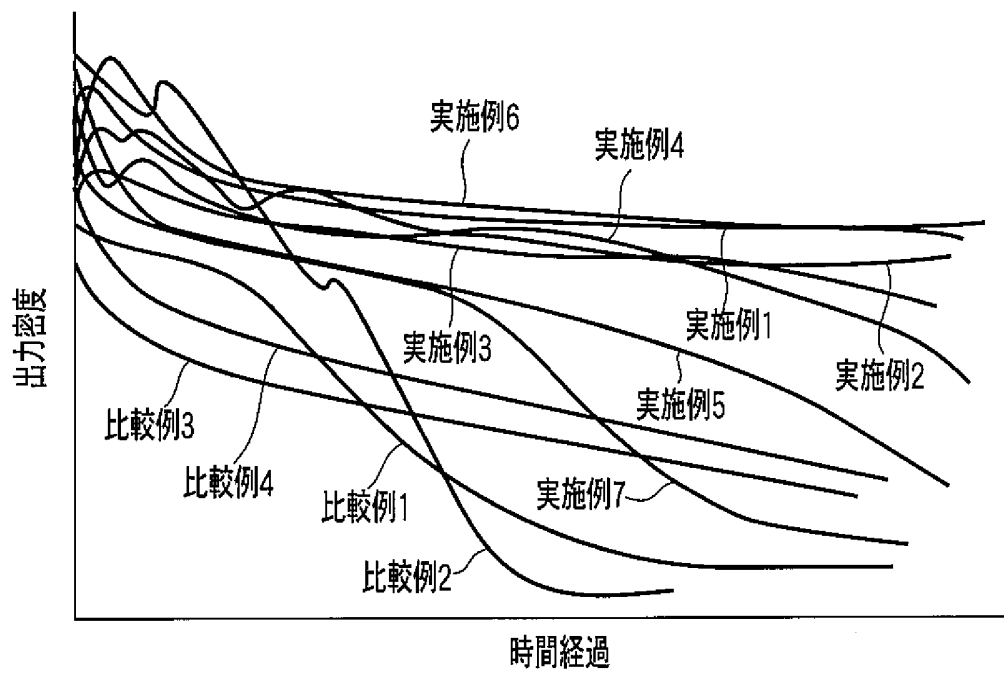
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
Y	JP 2001-76742 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 March, 2001 (23.03.01), Par. Nos. [0043] to [0056] (Family: none)	1-9
Y	JP 2002-184414 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 June, 2002 (28.06.02), Par. Nos. [0056] to [0061] (Family: none)	1-9
Y	JP 2002-15742 A (Toshiba Corp.), 18 January, 2002 (18.01.02), Par. Nos. [0042] to [0061] (Family: none)	1-9

☒ 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
30 May, 2006 (30.05.06)

Date of mailing of the international search report
06 June, 2006 (06.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306939

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 2004-319389 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 January, 2004 (18.01.04), Par. Nos. [0042] to [0061] (Family: none)	1-9

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), H01M8/10 (2006.01)

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. H01M 8/02, H01M 8/10

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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
Y	JP 2001-76742 A (旭硝子株式会社) 2001.03.23, 段落【0043】 - 【0056】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2002-184414 A (旭硝子株式会社) 2002.06.28, 段落【0056】 - 【0061】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2002-15742 A (株式会社東芝) 2002.01.18, 段落【0042】 - 【0061】 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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

3 0 . 0 5 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 6 . 2 0 0 6

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)

服部 智

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

4 K

8 8 2 2

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 2004-319389 A (松下電器産業株式会社) 2004.01.18, 段落【0042】 - 【0061】 (ファミリーなし)	1-9