

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 3 月 31 日(31.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/036716 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/04 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/004836
- (22) 国際出願日: 2009 年 9 月 24 日(24.09.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (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).
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 赤坂芳浩 (AKASAKA, Yoshihiro). 角野裕康 (SUMINO, Hiroyasu).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安田一浩 (YASUDA, Kazuhiro).
- (74) 代理人: 砂井 正之 (SAGOI Masayuki); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 東芝テクノセンター 株式会社内 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, 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.
- (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, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

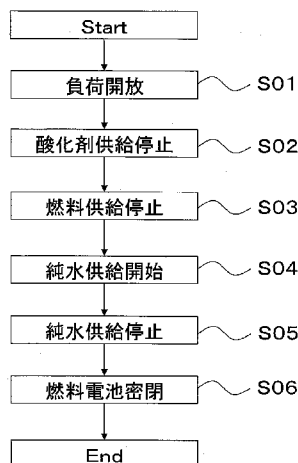
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池

[図10]



- S01 RELEASE THE LOAD
S02 STOP THE SUPPLY OF AN OXIDATION AGENT
S03 STOP THE SUPPLY OF A FUEL
S04 START THE SUPPLY OF A PURIFIED WATER
S05 STOP THE SUPPLY OF THE PURIFIED WATER
S06 HERMETICALLY SEAL THE FUEL CELL

(57) Abstract: A fuel cell system comprises: a membrane electrode assembly including an anode catalyst layer, a cathode catalyst layer, and an electrolyte membrane inserted between the anode catalyst layer and the cathode catalyst layer; a generator unit in which a first layer and an anode channel are disposed on the anode catalyst layer side of the membrane electrode assembly, the first layer including a carbon material and having porous and water-repellent properties, the anode channel having a fuel supply portion for supplying a fuel to the anode catalyst layer through the first layer and a fuel discharging portion for discharging a discharged material from the anode catalyst layer through the first layer; and a control unit electrically connected to the generator unit and electrically connectable to a load. The operation of the control unit includes a step of stopping power feeding from the generator unit to the load and a step of preventing an oxidation agent from intruding into the generator unit from the outside.

(57) 要約: アノード触媒層、カソード触媒層、及び前記アノード触媒層と前記カソード触媒層の間に介挿された電解質膜を含む膜電極接合体と、前記膜電極接合体のアノード触媒層側に、炭素材料を含有した多孔性および撥水性を有する第1の層と、前記アノード触媒層へ前記第1の層を介して燃料を供給する燃料供給部と前記アノード触媒層からの排出物を前記第1の層を介して排出する燃料排出部とを有するアノード流路と、を配置した発電部と、前記発電部に電氣的に接続され、かつ、負荷に電氣的に接続可能な制御部と、を有する燃料電池システムであって、前記制御部は、前記発電部から前記負荷への給電を停止するステップと、前記発電部への外部からの酸化剤の侵入を防ぐステップと、を有することを特徴とする燃料電池システム。

WO 2011/036716 A1

明 細 書

発明の名称： 燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 直接メタノール供給型燃料電池（Direct Methanol Fuel Cell；DMFC）は、長期間継続して発電すると発電出力（電圧）が経時的に低下する。この劣化は単純に発電時間によって起こるのではなく、発電環境によって著しく早期に起こる場合がある。この原因として、アノード、カソード触媒の活性低下、電解質膜の劣化、アノード・カソードでの燃料・酸素の拡散能の低下などが考えられている。

[0003] このような燃料電池の劣化防止手法として特許文献１、２がある。

[0004] 特許文献１には外部操作により燃料電池の動作を制御することができる燃料電池が開示されている。特許文献２には発電停止指示後にカソードへの気体の供給を遮断できているか否かを簡単に判定できる燃料電池システムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００９－５４４６６号公報

特許文献２：特開２００９－４３６９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 劣化原因のうち、アノードで起こる劣化は、稼動して１０００時間以内に起こり、発電環境依存性が高い。特に、低透過水型の直接メタノール供給型燃料電池の場合、運転開始から最初の１０００時間経過後にアノードが劣化することによる電圧の低下量は、最初の５０００時間経過後にアノードが劣化することによる電圧の低下量の約４０％を占める。このため、アノードの

劣化抑制が大きな課題であった。

- [0007] 本発明は係る問題点を解決するためになされたものであり、燃料電池システムのアノード触媒の活性低下を防止することにより、安定した出力を長期間維持する燃料電池システムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明に係る燃料電池は、アノード触媒層、カソード触媒層、及び前記アノード触媒層と前記カソード触媒層の間に介挿された電解質膜を含む膜電極接合体と、前記膜電極接合体のアノード触媒層側に、炭素材料を含有し多孔性および撥水性を有する第1の層と、前記アノード触媒層へ前記第1の層を介して燃料を供給する燃料供給部と前記アノード触媒層からの排出物を前記第1の層を介して排出する燃料排出部とを有するアノード流路と、を配置した発電部と、前記発電部に電氣的に接続され、かつ、負荷に電氣的に接続可能な制御部と、を有する燃料電池システムであって、前記制御部は、前記発電部から前記負荷への給電を停止するステップと、前記発電部への外部からの酸化剤の侵入を防ぐステップと、を有することを特徴とする。

- [0009] また、本発明に係る燃料電池の制御方法は、アノード触媒層、カソード触媒層、及び前記アノード触媒層と前記カソード触媒層の間に介挿された電解質膜を含む膜電極接合体と、前記膜電極接合体のアノード触媒層側に、炭素材料を含有し多孔性および撥水性を有する第1の層と、前記アノード触媒層へ前記第1の層を介して燃料を供給する燃料供給部と前記アノード触媒層からの排出物を前記第1の層を介して排出する燃料排出部とを有するアノード流路と、を配置した発電部と、を有する燃料電池システムの制御方法であって、前記制御方法は前記発電部から負荷への給電を停止するステップと、前記発電部への酸化剤の侵入を防ぐステップと、を有することを特徴とする。

発明の効果

- [0010] 上記態様によれば、アノード触媒の活性低下を防止することにより、安定した出力を長期間維持する燃料電池システムを提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1] 第 1 の実施の形態に係る燃料電池システム。
[図2] 第 2 の実施の形態に係る燃料電池システム。
[図3] 第 3 の実施の形態に係る燃料電池システム。
[図4] 第 4 の実施の形態に係る燃料電池システム。
[図5] 第 5 の実施の形態に係る燃料電池システム。
[図6] 第 1 の実施の形態に係る発電部の断面図。
[図7] 第 1 の実施の形態の変形例に係る発電部の断面図。
[図8] 第 1 の実施の形態の制御部。
[図9] 触媒劣化の推定モデルの説明図。
[図10] 第 1 の実施の形態に係る制御方法のフローチャート。
[図11] 第 4 の実施の形態に係る制御方法のフローチャート。
[図12] 第 5 の実施の形態に係る制御方法のフローチャート。
[図13] 第 1 の実施の形態に係る燃料電池システムによる実験結果の例。

発明を実施するための形態

- [0012] 次に、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には同一又は類似の符号を付している。ただし、以下に示す実施の形態は、この発明の技術的思想を具体化するための装置や方法を例示するものであって、この発明の技術的思想は、構成部品の材質、形状、構造、配置等を下記のものに限定するものでない。この発明の技術的思想は、特許請求の範囲において、種々の変更を加えることができる。

- [0013] [第 1 の実施の形態]

以下、本発明の第 1 の実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、以下の説明においては、燃料にメタノール水溶液を用いた直接メタノール型の燃料電池システム（DMFC）を一例として説明する。

- [0014] 図 1 は第 1 の実施の形態に係る燃料電池システムの構成を示したものである。

- [0015] 図 1 に示した、第 1 の実施の形態に係る燃料電池システム 10 は、発電部 4、燃料供給部 42、タンク 43、燃料排出部 46、酸化剤供給部 52、酸

化剤排出部 56、流体供給部 62、タンク 63、制御部 7 を有する。

[0016] (発電部)

発電部 4 について図 6 を参照しながら説明する。

[0017] 発電部 4 は、燃料 41 を酸化するアノード 2、酸化剤含有ガス 51 を還元するカソード 3、およびアノード 2 とカソード 3 の間に挟持される電解質膜（固体高分子電解質膜） 1 とから構成される。アノード触媒層 21 の上には、順にアノードカーボン緻密撥水層 26、アノードガス拡散層 22、アノード流路板 23 が配置されている。カソード触媒層 21 の上には、順にカソードカーボン緻密撥水層 26、カソード GDL 22、カソード流路板 23 が配置されている。

[0018] (電解質膜)

直接メタノール型の燃料電池システム（DMFC）の場合、電解質膜 1 には、例えば Dupont 社の Nafion 膜（商標）を用いることができる。電解質膜 1 はアノード 2 の触媒層 21（以下アノード触媒層 21 とする）で生成したプロトン（ H^+ ）をカソード 3 の触媒層（以下、カソード触媒層 31 とする）へ移送する媒体として機能する。

[0019] (アノード触媒層・カソード触媒層)

この電解質膜 1 の両側にはアノード触媒層 21 及びカソード触媒層 31 が配置される。メタノール水溶液を燃料 41 とする場合、アノード触媒層 21 には、例えば Pt-Ru 触媒を用いることができる。また、カソード触媒層 31 には Pt 触媒等の貴金属触媒を用いることができる。

[0020] アノード触媒層 21 は Pt-Ru 触媒をパーフルオルスルホン酸樹脂溶液（ナフィオン溶液（商標））、水、及びエチレングリコールと混合して分散させた後、テフロン（商標）などのフッ素系樹脂シートにこの混合溶液をスプレーで塗布し、その後、熱プレスすること電解質膜の上に転写して作製することができる。他の方法としては、電解質膜の上に直接スプレーにより直接塗布して作製することができる。

[0021] カソード触媒 31 は Pt 触媒をパーフルオルスルホン酸樹脂溶液（ナフィ

オン溶液（商標））、水、及びエチレングリコールと混合して分散させた後、テフロン（商標）などのフッ素系樹脂シートにこの混合溶液をスプレーで塗布し、その後、熱プレスすることで電解質膜の上に転写して作製することができる。他の方法としては、電解質膜の上に直接スプレーにより塗布して作製することができる。

[0022] （アノードMPL）

アノード触媒層21の上にはカーボン緻密撥水層（マイクロポーラスレイヤ：Micro Porous Layer；MPL）が配置される。このMPLはカーボン粒子と撥水剤（テフロン粒子。テフロンは商標。）を混合し、これを層状にした後、加熱することにより作製することができる。MPLはカーボン粒子と撥水剤との間に空隙を有するので、多孔性を有する。また、撥水剤を含んでいるので撥水性を有する。MPLは後述するGDLの上に形成してもよい。

[0023] アノードMPL26は発電に使用する燃料の調整を行う機能を提供する。MPLがあることで燃料を気体状態で触媒層に供給することが可能となる。一般に直接メタノール供給型燃料電池ではアノードに供給する燃料中のメタノール濃度は約3～15%である。ここで、このままの濃度の燃料がアノード触媒層に送られると後述する低 α の環境を作り出すことはできない。すなわち、MPLが存在することにより燃料中のメタノールと水が液体組成比ではなく気体組成比として供給可能となる。この機能によりアノード触媒層に供給する燃料比（メタノール／水）を高めることができ、これにより低 α の環境で燃料電池を作動させることができる。低 α の環境を実現することで水回収機構を省略できる、カソードでのフラッディングによる性能低下の抑制できる、カソードへの送気量を低下させることができる、という利点がある。

[0024] （アノードGDL）

このMPLの上にはさらにガス拡散層（Gas Diffusion Layer；GDL）が配置される。GDLは多孔性を有する基材と、この基材の上に形成された撥水層を有する。

[0025] GDLの表面への撥水層の形成は、基材に撥水剤（PTFEなどの粒子）を分散させた溶媒を浸漬処理して後熱処理を行って撥水剤を基材に定着させることにより形成できる。基材としてはカーボンペーパー、カーボクロスもしくはカーボン不織布等を用いることができる。

[0026] GDLの空孔率はMPLの空孔率より大きい。これにより、アノードGDL 22はアノード触媒層 21への燃料供給、生成物排出、集電を円滑に行う機能を提供する。空孔率は水銀圧入法によりGDL、MPLの単位重量当たりの空孔の割合を測定することにより求めることができる。

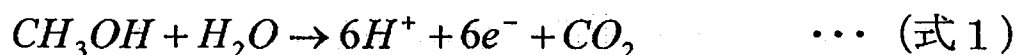
[0027] なお、GDLの上に別途撥水層を配し、この撥水層を形成した面を後述する流路 25に対向させてもよい。この場合、撥水層は燃料のしみ込み量を制限する作用を有する。

[0028] （アノード流路板）

アノードGDL 22の上には、さらにアノード流路板 23が配置される。アノード流路板 23はアノード流路 25（25a、25b、25c）を有する。アノード流路板 23に設けられるアノード流路 25は、例えば、サーペンタイン流路や、複数の流路が平行に走るパラレル流路とすることができる。

[0029] アノード流路 25はアノードGDL 22、アノードMPL 26を通じてアノード触媒層 21へと燃料を供給する、アノード反応（式1）により生じた生成物（CO₂等）を排出する、という機能を有する。なお、アノード流路板 23に導電性を有するカーボンなどを用いることによりアノード 2の集電板の機能を併せて持たせることもできる。

[数1]



[0030] アノード流路板 23と電解質膜 1に挟まれた領域のうち、アノード流路板 23と電解質膜 1とを除いた領域をアノード 2とする。すなわち、図6においては、アノードGDL 22、アノードMPL 26、アノード触媒層 21が

アノード２に相当する。

[0031] アノード流路板２５としてはカーボン、金属等を用いることができる。金属としてはチタン等の耐食性の高い金属や表面に耐食処理を施した金属が好ましい。

[0032] (カソードMPL、カソードGDL)

カソード触媒層３１の上にも、カソードMPL３６、カソードGDL３２、カソード流路板３３が配置される。

[0033] カソードMPL３６、カソードGDL３２もアノードMPL２６、アノードGDL３２と同様の方法で作製できる。

[0034] カソードMPL３６はカソード触媒層３１からカソードGDL３２へ移動する水の量を低減させるので、カソード３のフラッディングを抑制する効果がある。

[0035] カソードGDL３２はカソード触媒層３１への空気供給、生成物排出、集電を円滑に行う機能を提供する。

[0036] (カソード流路板)

カソードGDL３２の上には、さらにカソード流路板３３が配置される。カソード流路板３３は酸化剤含有ガスのカソード流路３５（３５ａ、３５ｂ、３５ｃ）を有する。カソード流路板３３に設けられるカソード流路３５は、例えば、サーペンタイン流路や、複数の流路が平行に走るパラレル流路とすることができる。

[0037] カソード流路板３３はカソードGDL３２を通じてカソード触媒層３１へと酸化剤供給ガスを供給する目的と、カソード反応（式２）により生じた生成物（ H_2O 等）を排出する目的のためにカソード流路３５が設けられたものである。なお、カソード流路板３３に導電性を有するカーボンなどを用いることによりカソードの集電板の機能を併せて持たせることも可能である。

[数２]



[0038] カソード流路板 33 と電解質膜 1 に挟まれた領域のうち、カソード流路板 33 と電解質膜 1 とを除いた領域をカソード 3 とする。すなわち、図 6 においては、カソード GDL 32、カソード MPL 36、カソード触媒層 31 がカソード 3 に相当する。

[0039] カソード流路板 35 としてはカーボン、金属等を用いることができる。金属としてはチタン等の耐食性の高い金属や表面に耐食処理を施した金属が好ましい。

[0040] (MEA)

アノード 2、電解質膜 1、カソード 3 を順に積層した構造体を膜電極複合体 (MEA) 5 と称することがある。

[0041] ここで、 α はカソード側で回収した水量から生成水量を差し引いて、その値をカソードに移動するプロトン量で割った値、すなわちプロトン 1 個あたりの同伴水量と定義される。そして、低透過水 (低 α) とは α の値が $-1/6$ 以上 1.5 以下の範囲となることをいう。このような低 α MEA は、アノード 2 の水の管理において、従来の MEA とは異なる特性を有する。

[0042] アノード 2 において、アノード MPL 26 が配置された MEA 5 は、メタノールのクロスオーバーが少ない、いわゆる低透過水型 MEA (低 α MEA) を実現することができる。また、この低透過水型 MEA を用いた燃料電池を低透過水型燃料電池 (低 α 型燃料電池) と称することがある。

[0043] ここで、 α の値は実際に燃料電池を作製・稼動し、発電部 4 の電流電圧特性と水の物質収支を測定することにより、求めることができる。具体的には次の通りである。

[0044] α 値はカソードから回収した水から生成水とメタノールクロスオーバー生成水を差し引いて、その余りを発電に寄与したプロトン数で割ったものである。

[0045] 単セルの電極面積: S (cm^2)、一定負荷時の電流密度: A (A/cm^2) とするとこの時の電流量は $S \cdot A$ (A) となる。ファラデー定数を F とすると、

電流量値 $S \cdot A$ を取り出すために必要な電子の mol 数は $(S \cdot A) / F$ (mol) となる。DMFC のカソード反応 (式 (1)) では、電子の mol 数はプロトンの mol 数と等しく、生成水は電子 1 個に対して 0.5 個生成する。よって、

$$(\text{生成水の mol 数}) = 0.5 \times (\text{電子の mol 数})$$

メタノールクロスオーバーによる生成水は、カソード排出ガス中の二酸化炭素濃度 P ($\text{vol}\%$)、排出ガス量 Q ($\text{mL}/\text{分}$) とすると、1 秒間に排出される二酸化炭素量は $(P \cdot Q) / 60 / 100$ (mL) となる。

[0046] 標準状態として計算すると、1 秒あたりの二酸化炭素の mol 数は、 $((P \cdot Q) / 60 / 100) / (22.4 \times 1000)$ となる。

[0047] カソードで二酸化炭素が生成するのはカソードにメタノールがクロスオーバーするため、二酸化炭素 1 mol あたり、1 mol のメタノールが必要となる。その際、2 mol の水が生成する。よって、1 秒間あたりのメタノールクロスオーバーによる生成水は $2 \times ((P \cdot Q) / 60 / 100) / (22.4 \times 1000)$ となる。

[0048] よって、1 秒間にカソードで回収した水の量を W (mol) とすると

$$\text{総同伴水量 (mol)} = W - 0.5 \times (S \cdot A) / F - 2 \times ((P \cdot Q) / 60 / 100) / (22.4 \times 1000)$$

よって、

$$\alpha = \text{総同伴水量} / ((S \cdot A) / F)$$

と求めることができる。

[0049] 上記は単セルでの 1 秒間での生成水で計算したが、スタックで 1 秒以上の時間をかけて評価した場合は、上記の式の W 以外の項目に、スタック数と時間 (秒) を掛けて計算する。なお、 W を求めるには、カソードへ供給する空気が元々含んでいる湿度は除外して求めることは言うまでもない。

[0050] (MEA の製造方法)

低 α MEA は、次のようにして作製することができる。

[0051] アノード触媒層、カソード触媒層を上述のスプレー法の様に非常に薄い膜

で作製する場合には、触媒層の上にMPL、GDLを配置する。触媒層が薄いため、拡散性が良いのでMPLを配置しないと透過水量を下げるできないためである。スプレー法で触媒層を作製する場合は、フッ素系樹脂のシート、例えばテフロンシート（テフロンは商標）の上にスプレー法で触媒層の前駆体層を形成し、これを電解質膜に熱プレスして転写することにより触媒層／電解質膜／触媒層の3層構造体を作製することができる。

[0052] なお、触媒層を直接電解質膜上に作製することも可能である。触媒層の作製方法として、例えば、触媒層にカーボン担持触媒や担持体を用いない無担持触媒を使用することも可能である。

[0053] なお、アノード触媒層としてカーボン担持触媒を使用して触媒層を作製した場合には触媒層が厚いのでMPLがなくても、高撥水仕様のGDLと触媒層とがMPLの代役をして低 α とすることができる。

[0054] 図6にはアノード2にMPL 26とGDL 22を配置した例を示しているが、 α が $1/6$ 以上 1.5 以下の範囲に含まれるMEAであれば、GDL、MPLの構成、枚数は限定されない。例として、図7にMPLとGDLとを張り合わせた部材を2つ用意し、これらをGDL同士背中合わせで接触させることにより作製したMEAの例を示す。

[0055] (計測器)

発電部4は電流、電圧、温度を測定する計測器8を有する。計測器8は制御部7と信号線E8を介して接続されている。

[0056] (燃料供給部)

次に、燃料電池システム10について図1を参照しながら説明する。

[0057] タンク43は燃料41を貯蔵する。燃料41には所定の濃度（例えば $1 \sim 5 \text{ mol} - \text{CH}_3\text{OH} / \text{L}$ ）に調整したメタノール水溶液を用いることができる。

[0058] タンク41は配管L1を介してアノード2に接続されている。配管L1には燃料供給部42が介挿されている。燃料供給部42はバルブ42a、ポンプ42bを有する。

[0059] 燃料供給部 4 2 は、燃料 4 1 が貯蔵された燃料容器 4 3 からアノード 2 のアノード流路 2 5 (2 5 a ~ 2 5 c) に燃料 4 1 を供給・停止・流量調整する機能を有する。

[0060] (酸化剤供給部)

配管 L 2 はカソード 3 に接続されている。配管 L 2 には酸化剤供給部 5 2 が介挿されている。酸化剤供給部 5 2 はバルブ 5 2 a、ポンプ 5 2 b を有する。酸化剤供給部 5 2 は、カソード 3 のカソード流路 3 5 (3 5 a ~ 3 5 c) に酸化剤含有ガス 7 1 を供給・停止・流量調整する機能を有する。

[0061] 第 1 の実施の形態では、ポンプ 5 2 b を稼動して外部の空気をカソード 3 へ供給する。なお、酸化剤含有ガスの供給源として加圧ポンプを用いた場合、ポンプ 6 2 b は省略することができる。

[0062] (流体供給部)

タンク 6 3 は第 1 の流体 6 1 を貯蔵する。タンク 6 1 は配管 L 3 を介してアノード 2 に接続されている。配管 L 3 には流体供給部 6 2 が介挿されている。流体供給部 6 2 はバルブ 6 2 a、ポンプ 6 2 b を有する。

[0063] 流体供給部 6 2 は、第 1 の流体 6 1 が貯蔵されたタンク 6 3 からアノード 2 のアノード流路 2 5 (2 5 a ~ 2 5 c) に第 1 の流体 6 1 を供給・停止・流量調整する機能を有する。

[0064] 第 1 の実施の形態では、発電部 4 へ外部からの酸化剤の侵入を防ぐために、第 1 の流体として純水を供給する。

[0065] 純水の以外の流体としては、燃料と同一の化合物と水とから構成される水溶液を用いることができる。例えば、直接メタノール供給型燃料電池の場合にはメタノール水溶液を用いることを許容する。メタノールが含有されていることで再起動時にアノード 2 の中の燃料の置換が短時間で済むこと、燃料と同じ化合物で構成されるため MEA の汚染を防ぐこと、が可能だからである。特に、燃料としての使用するメタノール水溶液の濃度よりも低い濃度のメタノール水溶液を用いることが好ましい。

[0066] その他の例として、後述する燃料排出部 4 6 からの排出物は未使用の燃料

と水とを主成分として含んでいるので、これらを再度燃料供給部 4 2 に循環させることにより、燃料を希釈させることができる。この液を第 1 の流体として用いてもよい。

[0067] (燃料排出部)

アノード 2 には配管 L 4 が接続されている。配管 L 4 には燃料排出部 4 6 が介挿されている。燃料排出部 4 6 はバルブ 4 6 a を有する。

[0068] 燃料排出部 4 6 は、燃料排出部 4 5 はアノード 2 から未反応の燃料や反応後の水等の排出物を排出する機能を有する。

[0069] (酸化剤排出部)

カソード 3 には配管 L 5 が接続されている。配管 L 5 には酸化剤排出部 5 6 が介挿されている。酸化剤排出部 5 6 はバルブ 5 6 a を有する。

[0070] 酸化剤排出部 5 5 はカソード 3 から未反応の酸化剤や反応後の生成物である水を排出する機能を有する。

[0071] (負荷)

燃料電池システム 1 0 は、負荷 1 2 が接続可能である。負荷 1 2 はアノード 2 及びカソード 3 の間に電氣的に接続される。燃料電池システム 1 0 の外部に設けられる負荷としては、燃料電池システム 1 0 を電源として稼動する電子機器類（パーソナルコンピュータなど）が例示される。燃料電池システム 1 0 の内部に設けられた負荷としては、燃料電池システム 1 0 の電気を蓄電する二次電池などの蓄電機器が例示される。負荷 1 2 は信号線 E 1 2 を介して制御部 7 に接続されている。また、発電部 4 と負荷 1 2 の間でやり取りされる電流・電圧や、燃料電池システムとの短絡・開放などの接続状態が信号線 E 8、E 1 2 を介して監視・制御される。

[0072] (制御部)

本実施の形態に係る燃料電池システムは制御部 7 を有する。図 8 に制御部 7 の構成を示す。制御部 7 は入出力制御部 7 1、情報格納部 7 2、演算処理部 7 3 を有する。入出力制御部 7 1、情報格納部 7 2、及び演算処理部 7 3 は互いに信号をやり取り出来るように接続されている。

[0073] (入出力制御部)

入出力制御部 7 1 は、可制御である要素（負荷 1 2、燃料供給部 4 2、燃料排出部 4 6、酸化剤供給部 5 2、酸化剤排出部 5 6、流体供給部 7 2）に対して、これらの状態を制御する信号を信号線 E i（i は各要素の番号）を通じて指示する制御ユニットを有する。すなわち、負荷制御ユニット 7 1 1、燃料供給部制御ユニット 7 1 2、燃料排出部制御ユニット 7 1 3、酸化剤供給部制御ユニット 7 1 4、酸化剤排出部制御ユニット 7 1 5、流体供給部制御ユニット 7 1 6、発電部制御ユニット 7 1 7 である。

[0074] 第 1 の実施の形態における各制御ユニットの機能は次の通りである。

[0075] 負荷制御ユニット 7 1 1 は次の機能を有する。

[0076] 負荷 1 2 に対して信号線 E 1 2 を通じて負荷の短絡・開放の指示、状態の監視

燃料供給部制御ユニット 7 1 2 は次の機能を有する。

[0077] バルブ 4 2 a に対して信号線 E 4 2 a を通じて開閉の指示、状態の監視
ポンプ 4 2 b に対して信号線 E 4 2 b を通じて運転・停止の指示、状態の監視

燃料排出部制御ユニット 7 1 3 は次の機能を有する。

[0078] バルブ 4 6 a に対して信号線 E 4 6 a を通じて開閉の指示、状態の監視
酸化剤供給部制御ユニット 7 1 4 は次の機能を有する。

[0079] バルブ 5 2 a に対して信号線 E 5 2 a を通じて開閉の指示、状態の監視
ポンプ 5 2 b に対して信号線 E 5 2 b を通じて運転・停止の指示、状態の監視

酸化剤排出部制御ユニット 7 1 5 は次の機能を有する。

[0080] バルブ 5 6 a に対して信号線 E 5 6 a を通じて開閉の指示、状態の監視
流体供給部制御ユニット 7 1 6 は次の機能を有する。

[0081] バルブ 6 2 a に対して信号線 E 6 2 a を通じて開閉の指示、状態の監視
ポンプ 6 2 b に対して信号線 E 6 2 b を通じて運転・停止の指示、状態の監視

発電部制御ユニット 7 1 7 は次の機能を有する。

[0082] 発電部 4 に対して信号線 E 8 を通じて運転状態（電流・電圧・温度）の監視

入出力制御部 7 1 はこれら全てを常に備える必要はなく、実施の形態に応じて必要な制御ユニットを有するように構成すればよい。

[0083] 各制御ユニットは独立した電気回路として構成することができる。また、それぞれの制御ユニットを制御するプログラムを情報格納部 7 2 に保存しておき、適宜これを演算処理部 7 3 で呼び出して各制御ユニットを通じて可制御である各要素に指示を出す構成とすることも可能である。

[0084] （情報格納部）

情報格納部 7 2 は、入出力制御部 7 1、演算処理部 7 3 で収集、加工、処理された発電部 4 の稼動状態（電流、電圧、温度）に関する情報、可制御である要素の状態等に関する情報、などを格納することができる。また、入出力制御部 7 1 から制御信号を発するための判断基準となる情報を格納することができる。情報格納部 7 2 にはハードディスクなどの記憶媒体を用いることができる。

[0085] （演算処理部）

演算処理部 7 4 は、入出力制御部 7 1、情報格納部 7 2 の相互間の情報のやり取り、前述の情報の演算処理や加工、情報格納部 7 2 への格納、入出力制御部 7 1 への制御信号の出力等を行う機能を有する。演算処理部 7 3 には電子計算機などの CPU を用いることができる。

[0086] （燃料電池システムの作用）

次に図 1 に示した燃料電池システムの作用について説明する。

[0087] まず、燃料 4 1（メタノール水溶液）は燃料供給部 4 2（ポンプ 4 2 b）を通じてアノード流路 2 5 へ供給され、アノード GDL 2 2、アノード MPL 2 6 を通してアノード触媒層 2 1 へ供給される。膜電極複合体 5 のアノード触媒層 2 1 においては上述したアノード反応（式 1）が起こる。

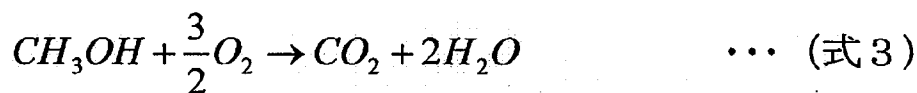
[0088] （式 1）に基づき、アノード触媒層 2 1 で生成したプロトン（ H^+ ）はアノ

ード触媒層 2 1 から電解質膜 1 を通りカソード触媒層 3 1 へと流れる。電子 (e^-) はアノード GDL 2 2、アノード MPL 2 6、アノード流路板 2 3、負荷 1 2、カソード流路板 3 3、カソード MPL 3 6、カソード GDL 3 2 を経由してカソード触媒層 3 1 へと運ばれる。アノード触媒層 2 1 で生成した二酸化炭素 (CO_2) はアノード GDL 2 2、アノード MPL 2 6、アノード流路 2 5 を通して外部へ排出される。

[0089] 酸化剤ガス供給手段 5 2 から供給される酸化剤含有ガス (例えば空気) 5 1 により、プロトン及び電子は、カソード触媒層 3 1 において上述した (式 2) に示すカソード反応で消費される。図 1 において、酸化剤含有ガス 5 1 はカソード流路板 3 3 のカソード流路 3 5、カソード GDL 3 2、カソード MPL 3 6 を介してカソード触媒層 3 1 へ供給される。

[0090] 一般に、カソード反応 (式 2) が起こる際、プロトンの移動と共にメタノール (CH_3OH) および水 (H_2O) も電解質膜 1 を通過して移動する (前者をメタノールのクロスオーバー、後者を水のクロスオーバー (またはプロトン同伴水) と呼ぶ)。このうち、電解質膜 1 を透過したメタノールは酸化剤ガス供給部 5 2 から供給される空気 5 1 によりカソード触媒層 3 1 において (式 3) に示す酸化反応を起こし、水が生成される。

[数3]



[0091] また、カソード反応 (式 2) で生成した水、および透過した水の一部は電解質膜 1 を通してアノード触媒層 2 1 へ逆拡散する。アノードでの反応に必要な水が全てカソード生成水で賄われた場合、 $\alpha = -1/6$ になる。残りの水は膜電極複合体 5 からカソード流路板 3 3 を通じて外部へと排出される。

[0092] ここで、負荷 1 2 を発電部 4 から開放し、負荷 1 2 への給電を停止した場合、そのまま放置すると、発電部 4 へ外部からの酸化剤 (例えば空気) が侵入する。これにより、前述の触媒劣化の現象が始まる。低透過水型の場合、触媒層の劣化は主としてアノード側で生じることは前述の通りである。

[0093] この触媒劣化防止は制御部 7 を介して以下の制御を行うことにより、防止することができる。

[0094] (制御方法)

以下、図 10 を参照し、この手順について説明する。図 10 は第 1 の実施の形態において、アノード触媒層 21 の触媒劣化を防止するための手順を示したプロセスフローである。プロセスフロー開始 (Start) の前提として、燃料電池システム 10 は稼動状態にあるものとする。

[0095] (負荷開放ステップ: S01)

まず、制御部 7 の負荷制御ユニット 711 は、負荷 12 に信号線 E12 を通じて、負荷を開放する指示を出す。

[0096] (酸化剤供給停止ステップ: S02)

燃料電池システム 10 への酸化剤供給を停止する。このために、酸化剤供給部制御ユニット 714 は、信号線 E52 を通じて酸化剤供給部 52 を停止する指示を出す。具体的には、酸化剤供給部制御ユニット 714 は、信号線 E52a を通じてバルブ 52a を閉じる指示を出す。また同様に、信号線 E52b を通じてポンプ 52b を停止する指示を出す。

[0097] (燃料供給停止ステップ: S03)

燃料電池システム 10 への燃料供給を停止する。このために、燃料供給部制御ユニット 712 は、信号線 E42 を通じて燃料供給部 42 を停止する指示を出す。具体的には、燃料供給部制御ユニット 712 は、信号線 E42a を通じてバルブ 42a を閉じる指示を出す。また同様に、信号線 E42b を通じてポンプ 42b を停止する指示を出す。

[0098] なお、バルブ 42a は後述する純水供給の際、過大な圧力が燃料供給部 42、タンク 43 等に掛かることにより、悪影響を及ぼすことを防止するためのものである。よって、このようなおそれがない場合にはバルブ 42a を閉じる操作を省略することも可能である。具体的には、ストップバルブの場合にはこのような操作不要である。

[0099] また、ポンプ 42b がバルブの機能も兼ねるポンプ (例えばチューブポン

プの場合等)にはバルブ42aを省略することも可能である。

[0100] (純水供給開始ステップ: S04)

燃料電池システム10へ純水を供給する。このために、流体供給制御ユニット716は信号線E62を介して流体供給部62にアノード2へ純水を供給する指示を出す。具体的には、流体供給部制御ユニット716は、信号線E62aを通じてバルブ62aを開く指示を出す。また同様に、信号線E62bを通じてポンプ62bを運転する指示を出す。

[0101] 所定の時間、純水をアノード2に流通させることのより、アノード2に残留する副生成物の量を低減させることができる。

[0102] (純水供給停止ステップ: S05)

所定の時間が経過した後、流体供給部制御ユニット716から信号線E62を通じて流体供給部62へ停止を指示する。具体的には、流体供給部制御ユニット716は、信号線E62aを通じてバルブ62aを閉じる指示を出す。また同様に、信号線E62bを通じてポンプ62bを停止する指示を出す。これにより、発電部4への純水の供給が停止する。

[0103] (燃料電池密閉ステップ: S06)

燃料電池システム10への外部からの酸化剤の侵入を防ぐ。このために、燃料排出部制御ユニット713は信号線E46aを通じてバルブ46aを閉じる指示を出す。また、酸化剤排出部制御ユニット715は信号線E56aを通じてバルブ56aを閉じる指示を出す。

[0104] 以上の操作により、アノード2には純水が充填されているため、外部の酸化剤がアノードに侵入し、アノード触媒層21に接触する可能性を低減することが出来る。

[0105] (技術的意義)

第1の実施の形態の技術的意義は次の通りであると推測される。

[0106] 燃料電池システムの発電の際にアノード反応で使用する燃料41は、式(1)に示すように、理論的には水:メタノール=1:1(mol比)である。しかし、アノードで生成するプロトンがカソードに移動する際に同伴水

として3個程度の水が移動する。そのため、燃料電池システムにおいては、セルに実際に供給される水／メタノール比（モル比）は1ではなく、燃料制御やMEAの構造により1～19程度まで変化する。上記で述べた過剰の水とは、プロトンに同伴して移動する水のことで、これを極力減らすことが、燃料電池システムのエネルギー効率向上や小型化に求められる。

[0107] このようなプロトンに同伴して移動する水を極力減らす方式として、低透過水型燃料電池システムがある。低透過水型の意味は前述の通り、 α が $1/6$ 以上 1.5 以下のMEAを有する燃料電池のことをいう。これに対し、従来の方式を高透過水型燃料電池システムということがある。

[0108] 従来の高透過水型燃料電池システムに用いられる燃料は、通常 $1 \sim 2 \text{ mol} \text{ CH}_3\text{OH} / \text{L}$ である。これに対し、第1の実施の形態に示す低透過水型燃料電池システムにおいては $0.8 \sim 2 \text{ mol} \text{ CH}_3\text{OH} / \text{L}$ の水溶液を用いることが多い。なお、GDL22に撥水処理が施され、かつ、触媒層が厚い場合には、 $2 \sim 10 \text{ mol} \text{ CH}_3\text{OH} / \text{L}$ の水溶液が使用されることがある。

[0109] そして、単位時間当たりの燃料41の供給量を落として供給したり、MEAの構造をアノード2に撥水性の高いカーボン多孔板を使用する等の工夫がなされている。第1の実施の形態においては、アノード触媒層21とアノードGDL22との間にMPLを介在させることで、低透過水型燃料電池システムとしている。

[0110] ところで、発電部4から負荷12への給電を停止した場合、アノード反応の副生成物（残存活物質）、例えば蟻酸等を含む水溶液がアノード触媒層21から排出されることなく、触媒の周囲に残存すると考えられる。また低 α の発電環境では発電休止後アノード触媒層21に残存する水が極端に少ないものと推測される。高 α の発電環境に比較し、アノード触媒21に供給される水の量が極端に少ないためである。さらに、外部からの酸化剤としての酸素の供給が絶たれない場合、Pt-Ru触媒の周囲に存在する残存活物質は触媒近傍で酸素と会合することによりアノード触媒を劣化することと想定される。

[0111] したがって、触媒の劣化を防ぐためには、

(条件A) アノード触媒の周囲に存在する副生成物(残留活物質)を除去する

(条件B) 発電部への外部からの酸化剤の侵入を防ぐ
のいずれかの操作を行うことが触媒からRuやPtの溶出を防ぐために必要となる。

[0112] 高透過水型燃料電池システムにおいては触媒近傍に水が多量に存在するため、副生成物の濃度は低濃度のままであり、かつ、これら副生成物が多量の水に包囲されているため、副生成物が酸化剤(空気)と接触することが妨げられる。これにより、高透過水型燃料電池システムのアノード触媒の劣化は生じ難かったと推測される。この概念を図9(A)に示す。図9(A)では、触媒粒子101とプロトンを伝導するバインダ103の周囲には大量の水102が存在している様子を示している。水102の中には副生成物114も存在するが、酸化剤115は水102が存在することにより副生成物114に近づくことができない。

[0113] これに対し、低透過水型燃料電池システムにおいては、触媒近傍に水が少量しか存在しないため、副生成物の濃度は高濃度であり、かつ、これら副生成物を包囲する水が少ないため、副生成物と空気(酸化剤)との接触が容易であると推測される。この概念を図9(B)に示す。図9(B)では、図9(A)と異なり、触媒粒子101とプロトンを伝導するバインダ103の周囲には少量の水102しか存在しない。このため、酸化剤115は副生成物114に容易に近づくことができる。

[0114] このことにより、低透過水型燃料電池システムにおけるアノード触媒の劣化の進行速度は、高透過水型燃料電池システムに比較し、無視できないものとなる。

[0115] そこで、低透過水型燃料電池システムにおいては、発電部から負荷への給電を停止した後に、少なくとも上記の(条件A)または(条件B)の操作が必要となると考えられる。

[0116] (第1の実施の形態の効果)

第1の実施の形態によれば、発電部4を密閉する前に、アノード反応の副生成物がアノード触媒層21から除去されるため、確実な触媒劣化抑制効果を得ることができる。特に、酸化剤の浸入は燃料供給部、燃料排出部といった配管経路だけでなく、ガスケット24を介しても生じる場合がある。アノード2に純水を充填する第1の実施の形態においては、ガスケット24が酸素透過性の高い部材の場合であっても、酸化剤の浸入を抑制できるという効果がある。これにより、ガスケットの材料の選択の自由度が高まり、燃料電池システム10の設計の自由度が高まるという利点がある。

[0117] 酸素透過性の高い部材としては、シリコン、EPDMが例示される。

[0118] (第1の実施の形態の実施例)

低透過水型燃料電池システム、高透過水型燃料電池システムを作製し、第1の実施の形態の効果を検証した。具体的には以下の手順でそれぞれの燃料電池システムを作製した。

[0119] (i) 低透過水型燃料電池システムの作製

低透過水型燃料電池用起電部は以下の方法で作製する。

[0120] 本実施例に用いた起電部材はアノードに 10 mg/cm^2 のPt-Ru (1:1) 触媒、カソードには 3 mg/cm^2 のPt触媒をそれぞれスプレー法で作製した触媒層を電解質膜(Gore膜)に熱プレス(130°C)して作製した。これにMPL付きGDLをさらに熱プレスで付与した。具体的には、アノード側にはNOK2315(NOK株式会社製)とLT2300W(BASF社製)を2枚重ねたものを、カソード側にはLT2500W(BASF社製)を用いた。なお単セル発電試験には電極面積は 12 cm^2 の起電部を用いた。

[0121] (ii) 高透過水型燃料電池システムの作製

高透過水型燃料電池に使用する起電部材は、上述の低透過水型燃料電池用起電部材の構成部材の中から、アノード及びカソードのMPL付きGDLをカーボンペーパーに変更することにより作製した。

[0122] なお、低透過水型燃料電池用起電部を用いても、発電時にカソードに供給する空気供給量を高める（化学両論比：4～10程度）ことで強制的に高 α 状態を実現することも不可能ではない。

[0123] (iii) 検証試験

図13は、上述の通り作製した低透過水型燃料電池システム、高透過水型燃料電池システムのそれぞれについて、図10に示す操作を行った場合と行わなかった場合について、アノード過電圧の経時的変化を示したものである。曲線A乃至Dはそれぞれ次の通りである。

[0124] 曲線A：低透過水型燃料電池システムについて図10の操作を行わなかった場合

曲線B：低透過水型燃料電池システムについて図10の操作を行った場合

曲線C：高透過水型燃料電池システムについて図10の操作を行わなかった場合

曲線D：高透過水型燃料電池システムについて図10の操作を行った場合
具体的な試験手順は次の通りである。

[0125] 本実験は上述の低透過水型燃料電池、及び高透過水型燃料電池を各々単セルによる発電試験により行った。発電条件は共にセル温度60℃、使用したメタノール水溶液は1～2M、酸化剤として空気を供給し、一定負荷（150mA/cm²）の条件で8～12時間連続発電し、その後12～16時間休止する工程を繰り返す方法による。

[0126] 低透過水型燃料電池では空気供給量を60mL/分に、高透過水型燃料電池では空気供給量を500mL/分の環境下で実験を行った。

[0127] 実験途中でアノードの劣化を調べるために、アノード過電圧の経時変化を調べた。

[0128] 曲線Aを参照すれば明らかなように、アノード過電圧は時間の経過と共に増加し、約1200時間経過後に0.36Vから0.40Vへと約60mVも上昇している。これに対し、曲線Bにおいては約1200時間経過後に0.345Vから0.349Vへと約4mVの上昇に抑制されている。

[0129] これに対し、高透過水型燃料電池システムについて、同様の操作における効果を検証した。その結果が曲線Cと曲線Dである。これによれば高透過水型燃料電池システムにおいて（条件A）、（条件B）の採否は過電圧の上昇にほとんど影響を与えない。1200時間経過後の曲線Aと曲線Bの過電圧の差分（ $\Delta 1$ ）と曲線Cと曲線Dの過電圧の差分（ $\Delta 2$ ）とを比較すると、 $\Delta 1$ は $\Delta 2$ に比較し、著しく小さい。すなわち、高透過水型燃料電池システムの過電圧抑制に前述の（条件A）、（条件B）の操作は格別の効果を奏しない。これに対し、低透過水型燃料電池システムの過電圧抑制に前述の図10に示す操作は大きな効果を奏することが図13の結果からも明らかである。

[0130] 〔第2の実施の形態〕

図1は燃料供給部42と流体供給部62を個別に設ける形態であるが、純水を供給するための流体供給部62を燃料供給部42と共有させる方式を採用することも出来る。具体的な構成を図2に示す。具体的には、バルブ42a及び62aをバルブ（三方バルブ）42cに変更し、ポンプ62bを省略している。

[0131] 第1の実施の形態との変更点は以下の点となる。

[0132] （燃料供給停止ステップ：S03）

燃料電池システム10への燃料供給を停止する。このために、燃料供給部制御ユニット712は、信号線E42を通じて燃料供給部42を停止する指示を出す。具体的には、燃料供給部制御ユニット712は、信号線E42cを通じてバルブ42cを閉じる指示を出す。また同様に、信号線E42bを通じてポンプ42bを停止する指示を出す。

[0133] （純水供給開始ステップ：S04）

燃料電池システム10へ純水を供給する。このために、燃料供給制御ユニット712は信号線E42cを介してバルブ42cに燃料供給部42をタンク43への接続からタンク63への接続に変更する指示を出す。

[0134] また、燃料供給部制御ユニット712は信号線E42bを介してタンク6

3に蓄えられた純水61をアノード2に供給する指示を出す。

[0135] 所定の時間、純水をアノード2に流通させることのより、アノード2に残留する副生成物の量を低減させることができる。

[0136] (純水供給停止ステップ：S05)

所定の時間が経過した後、燃料供給部制御ユニット712から信号線E42を通じて燃料供給部42へ停止を指示する。これにより発電部4への純水の供給が停止する。具体的には、燃料供給部制御ユニット712は、信号線E42cを通じてバルブ42aを閉じる指示を出す。また同様に、信号線E42bを通じてポンプ42bを停止する指示を出す。

[0137] (第2の実施の形態の効果)

この場合、流体供給部62及びバルブの数を減らすことが出来るため、燃料電池システム10の小型化が可能となる。

[0138] [第3の実施の形態]

図1では、アノード2にのみ第1の流体を供給する形態であるが、カソード3に第2の流体を供給する方式を採用することも出来る。具体的な構成を図3に示す。図3では、アノード2に純水(第1の流体)を供給する形態に加え、カソード3にも純水(第2の流体)を供給する方式を例示している。図1のバルブ62aがバルブ(三方バルブ)62cに変更されている。バルブ62cはアノード2への流体供給部およびカソードへの流体供給部に併用されている。

[0139] 第1の実施の形態との変更点は以下の点となる。

[0140] (純水供給開始ステップ：S04)

燃料電池システム10へ純水を供給する。このために、流体供給制御ユニット716は信号線E62を介して流体供給部62にアノード2及びカソード3へ純水を供給する指示を出す。具体的には、流体供給部制御ユニット716は、信号線E62aを通じてバルブ62aに流体供給部62をアノード2およびカソード3へ接続するように指示を出す。また同様に、信号線E62bを通じてポンプ62bを運転する指示を出す。

[0141] 所定の時間、純水をアノード２に流通させることのより、アノード２に残留する副生成物の量を低減させることができる。

[0142] (純水供給停止ステップ：S 0 5)

所定の時間が経過した後、流体供給部制御ユニット７１６から信号線Ｅ６２を通じて流体供給部４２へ停止を指示する。これにより発電部４への純水の供給が停止する。具体的には、流体供給部制御ユニット７１６は、信号線Ｅ６２ｃを通じてバルブ６２ａを閉じる指示を出す。また同様に、信号線Ｅ４２ｂを通じてポンプ４２ｂを停止する指示を出す。

[0143] (第３の実施の形態の効果)

この場合、発電部４を密閉する前に、アノード反応の副生成物がアノード触媒層２１から除去されることに加え、カソード側からも酸化剤が除去される。このため、カソード３から電解質膜１を介してアノード２へ透過する酸化剤を低減することができる。これにより、第１の実施の形態よりも更に確実な触媒劣化抑制効果を得ることができる。

[0144] [第４の実施の形態]

図１では、第１の流体として純水を用いたが、これを不活性ガスとする方式を採用することも出来る。具体的な構成を図４に示す。具体的な構成を図４に示す。

[0145] 図４ではタンク７１に第１の流体として不活性ガス７１が蓄えられている。タンク７３は配管Ｌ３を介してアノード２に接続されている。配管Ｌ３には流体供給部７２（バルブ７２ａ）が介挿されている。流体供給部７２はバルブ７２ａを有する。バルブ７２ａは信号線Ｅ７２ａを介して、流体供給部制御ユニット７１６に接続されている。

[0146] すなわち、第４の実施の形態では、外部からの酸化剤の侵入を防ぐために、不活性ガス（第１の流体）を発電部４へ供給する。

[0147] 以下、図１２を参照し、この手順について説明する。第１の実施の形態同様、前提として、燃料電池システム１０は稼動状態にあるものとする。

[0148] 負荷開放ステップ（Ｓ１１）、酸化剤供給停止ステップ（Ｓ１２）、燃料

供給停止ステップ（S 1 3）は第 1 の実施の形態と同様なので省略する。

[0149] （不活性ガス供給開始ステップ：1 4）

燃料電池システム 1 0 へ不活性ガスを供給する。このために、流体制御ユニット 7 1 6 は信号線 E 7 2 a を介してバルブ 7 2 a を開く指示を出す。所定の時間、不活性ガスをアノード 2 に流通させることにより、アノード 2 に残留する酸化剤の量を低減させることができる。また、副生成物が揮発性を有する場合、アノード 2 に残留する副生成物の量を低減させることができる。

[0150] （不活性ガス供給停止ステップ：S 1 5）

所定の時間が経過した後、流体供給制御ユニット 7 1 6 から信号線 E 7 2 a を通じてバルブ 7 2 a を閉じる指示を出す。これにより、発電部 4 への不活性ガスの供給が停止する。

[0151] （第 4 の実施の形態の効果）

第 4 の実施の形態によれば、不活性ガスは圧縮性流体であり、圧力容器を用いれば少ない体積で大量の流体を可搬することが可能となり、特に携帯用途の燃料電池システムにおいて小型化に寄与することが可能となる。

[0152] 〔第 5 の実施の形態〕

図 1 では、第 1 の流体として純水を用いたが、この第 1 の流体の供給を省略する方式を採用することも出来る。具体的には、図 1 におけるタンク 6 3、流体供給部 6 2 を省略する。具体的な構成を図 5 に示す。図 5 では第 1 の流体、第 2 の流体を供給することなくバルブの操作のみで発電部 4 へ外部からの酸化剤の侵入を防ぐ。

[0153] 第 5 の実施の形態に係るフローチャートは図 1 3 に示す通りである。すなわち、図 1 1 のフローチャートから純水供給開始ステップ（S 0 4）、純水供給停止ステップ（S 0 5）が省略されている。これ以外の負荷開放ステップ（S 2 1）、酸化剤供給停止ステップ（S 2 2）、燃料供給停止ステップ（S 2 3）、燃料電池密閉ステップ（S 2 4）は第 1 の実施の形態と同様である。

[0154] (第5の実施の形態の効果)

第5の実施の形態によれば、ガスケット24が酸素透過性の低い部材の場合に有効である。第5の実施の形態は純水や不活性ガス、及びこれらを供給する流体供給部が不要となり、燃料電池システム10の小型化が可能となる。

[0155] 酸素透過性の低い部材としては、タイゴン（商標）、ノープレン（商標）、バイトン、フッ素ゴム、高ニトリルゴム、ブチルゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴムが例示される。

符号の説明

- [0156] 1 . . . 電解質膜
 2 . . . アノード
 3 . . . カソード
 4 . . . 発電部
 5 . . . 膜電極複合体（MEA）
 7 . . . 制御部
 8 . . . 計測器（電流計測器、電圧計測器、温度計測器）
 10 . . . 燃料電池システム
 12 . . . 負荷
 21 . . . アノード触媒層
 22、22a、22b . . . アノードガス拡散層（アノードGDL層）
 24 . . . ガスケット
 25、25a、25b、25c . . . アノード流路
 26 . . . アノードマイクロポーラス層（アノードMPL層）
 31 . . . カソード触媒層
 32 . . . カソードガス拡散層（カソードGDL層）
 33 . . . カソード流路板（カソード集電板）
 34 . . . ガスケット
 35、35a、35b、35c . . . カソード流路

- 3 6 . . . カソードマイクロポーラス層（カソードM P L 層）
- 4 1 . . . 燃料
- 4 2 . . . 燃料供給部
- 4 2 a、4 2 c . . . バルブ
- 4 2 b . . . ポンプ
- 4 3 . . . 燃料容器
- 4 6 . . . 燃料排出部
- 4 6 a . . . バルブ
- 5 1 . . . 酸化剤含有ガス（空気）
- 5 2 . . . 酸化剤供給部
- 5 2 a . . . バルブ
- 5 2 b . . . ポンプ
- 5 5 . . . バルブ（カソード排出部）
- 5 6 . . . 酸化剤排出部
- 5 6 a . . . バルブ
- 6 1 . . . 純水（第 1 の流体、第 2 の流体）
- 6 2 . . . 流体供給部
- 6 3 . . . 容器
- 7 1 . . . 不活性ガス（第 1 の流体）
- 7 2 . . . 流体供給部
- 7 2 a . . . バルブ
- 1 0 1 . . . 触媒粒子
- 1 0 2 . . . 水
- 1 0 3 . . . プロトン伝導性バインダ
- 1 1 4 . . . 活物質（残留活物質）
- 1 1 5 . . . 活物質（酸化剤）
- E i . . . 信号線
- L i . . . 配管

請求の範囲

- [請求項1] アノード触媒層、カソード触媒層、及び前記アノード触媒層と前記カソード触媒層の間に介挿された電解質膜を含む膜電極接合体と、前記膜電極接合体のアノード触媒層側に、炭素材料を含有し多孔性および撥水性を有する第1の層と、前記アノード触媒層へ前記第1の層を介して燃料を供給する燃料供給部と前記アノード触媒層からの排出物を前記第1の層を介して排出する燃料排出部とを有するアノード流路と、を配置した発電部と、前記発電部に電氣的に接続され、かつ、負荷に電氣的に接続可能な制御部と、を有する燃料電池システムであって、前記制御部は、前記発電部から前記負荷への給電を停止するステップと、前記発電部への外部からの酸化剤の侵入を防ぐステップと、を有することを特徴とする燃料電池システム。
- [請求項2] 前記アノード触媒層と前記アノード流路との間に、更に多孔性を有する基材と前記基材の上に形成された撥水層を有する第2の層を有し、前記第2の層の空孔率は前記第1の空孔率より大きいことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池システム。
- [請求項3] 前記発電部への外部からの酸化剤の侵入を防ぐステップは前記燃料供給部及び前記燃料排出部を閉鎖することにより行うことを特徴とする請求項2に記載の燃料電池システム。
- [請求項4] 前記燃料電池システムは前記アノード触媒層への第1の流体を供給する第1流体供給部を更に有し、前記発電部への外部からの酸化剤の侵入を防ぐステップは前記第1流体供給部から前記アノード触媒層へ前記第1の流体を供給することにより行うことを特徴とする請求項3に記載の燃料電池システム。
- [請求項5] 前記第1の流体は、前記燃料と同一の化合物と水とから構成される水溶液、純水および不活性ガスからなる群から選択される少なくともいずれか1つを含むことを特徴とする請求項4に記載の燃料電池シス

テム。

[請求項6] 前記燃料電池システムは前記カソード触媒層へ酸化剤を供給するための酸化剤供給部と、前記カソード触媒層から流体を排出するための酸化剤排出部と、を更に有し、

前記発電部への外部からの酸化剤の侵入を防ぐステップは前記酸化剤供給部及び前記酸化剤排出部を閉鎖することにより行うことを特徴とする請求項5に記載の燃料電池システム。

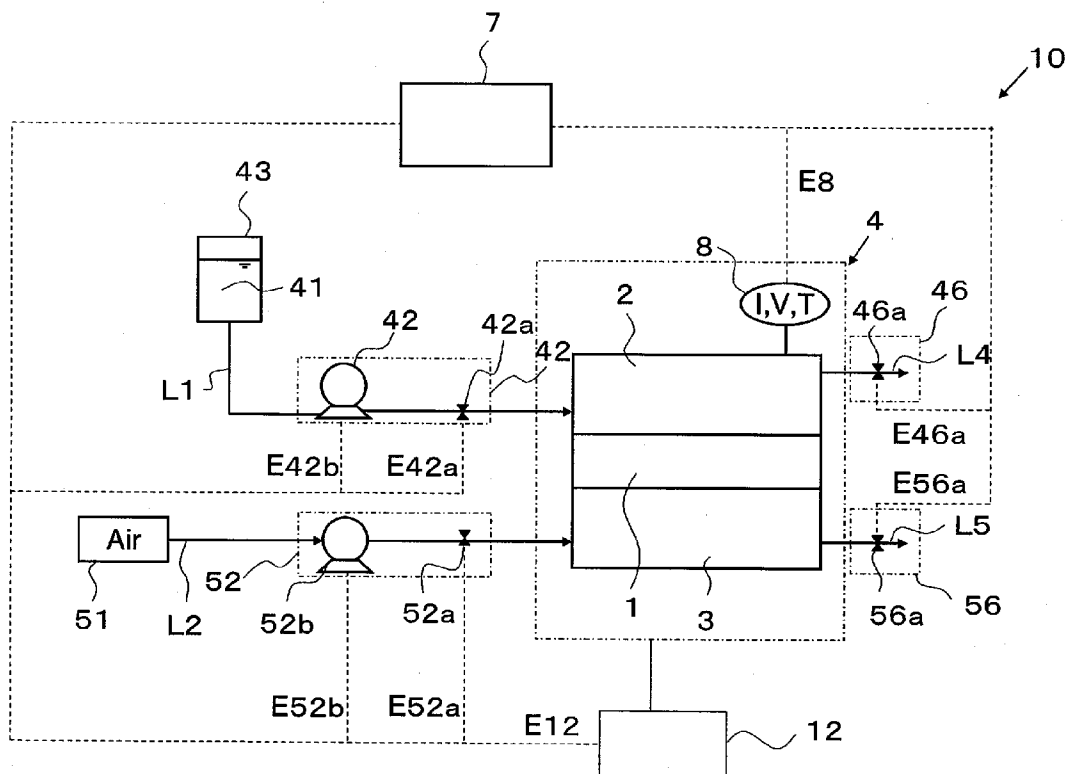
[請求項7] 前記燃料電池システムは前記カソード触媒層への第2の流体を供給する第2流体供給部を更に有し、
前記発電部への外部からの酸化剤の侵入を防ぐステップは前記第2流体供給部から前記カソード触媒層へ前記第2の流体を供給することにより行うことを特徴とする請求項6に記載の燃料電池システム。

[請求項8] 前記第2の流体が水および不活性ガスからなる群から選択される少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項7に記載の燃料電池システム。

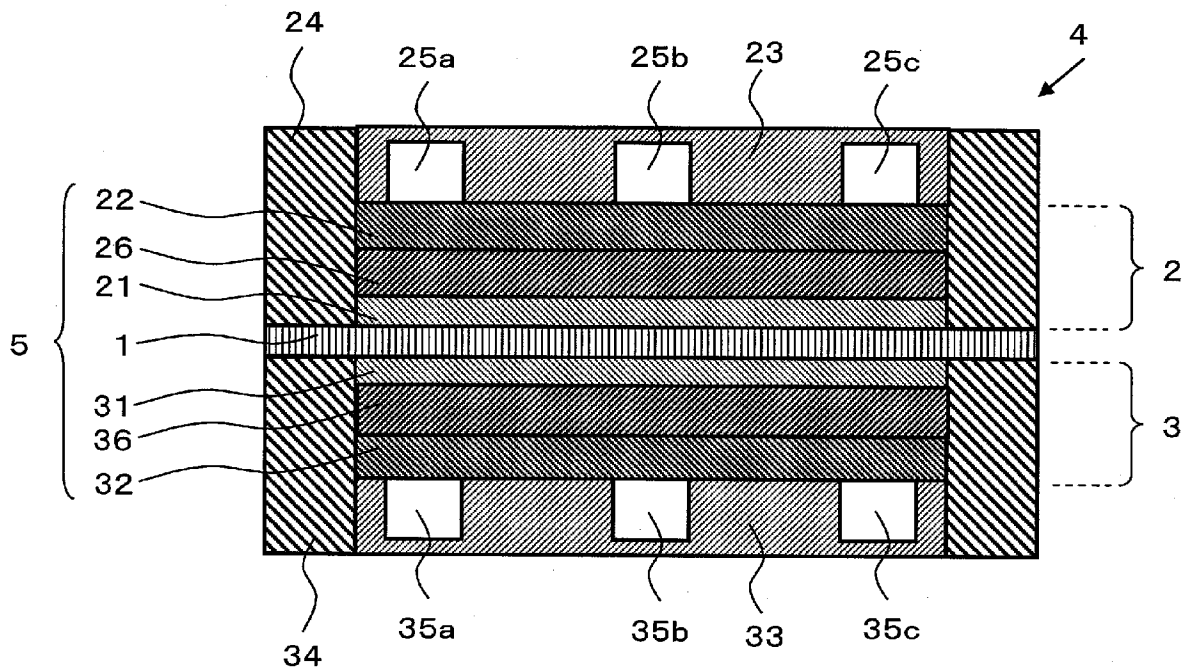
[請求項9] 前記第2の流体を供給した後に前記酸化剤供給部及び前記酸化剤排出部を閉鎖することにより前記発電部への酸化剤の侵入を防ぐことを特徴とする請求項8に記載の燃料電池システム。

[請求項10] アノード触媒層、カソード触媒層、及び前記アノード触媒層と前記カソード触媒層の間に介挿された電解質膜を含む膜電極接合体と、前記膜電極接合体のアノード触媒層側に、炭素材料を含有し多孔性および撥水性を有する第1の層と、前記アノード触媒層へ前記第1の層を介して燃料を供給する燃料供給部と前記アノード触媒層からの排出物を前記第1の層を介して排出する燃料排出部とを有するアノード流路と、を配置した発電部と、を有する燃料電池システムの制御方法であって、前記制御方法は前記発電部から負荷への給電を停止するステップと、前記発電部への酸化剤の侵入を防ぐステップと、を有することを特徴とする燃料電池システムの制御方法。

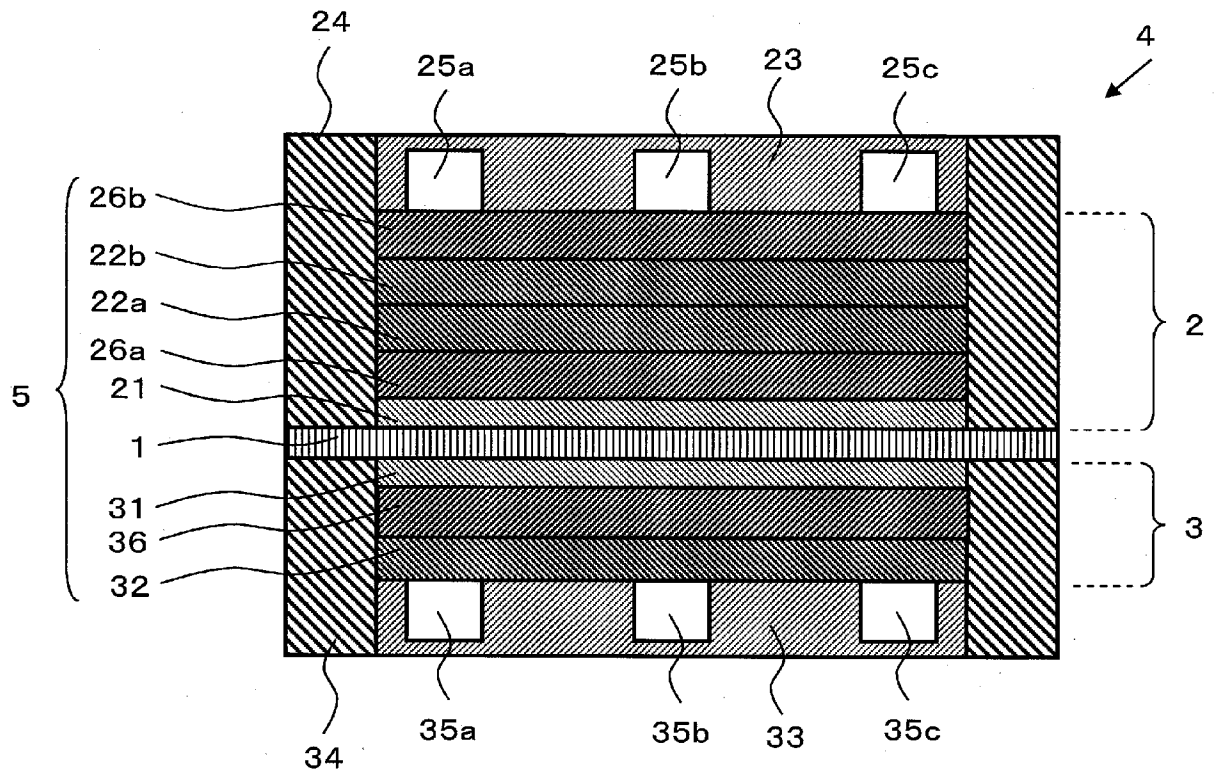
[図5]



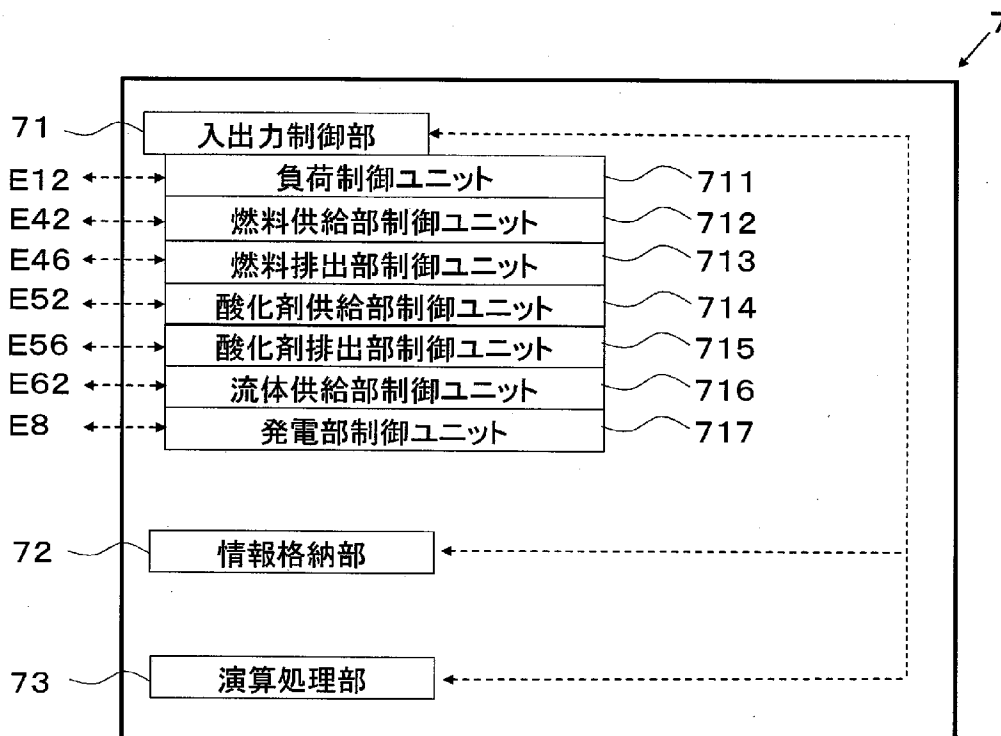
[図6]



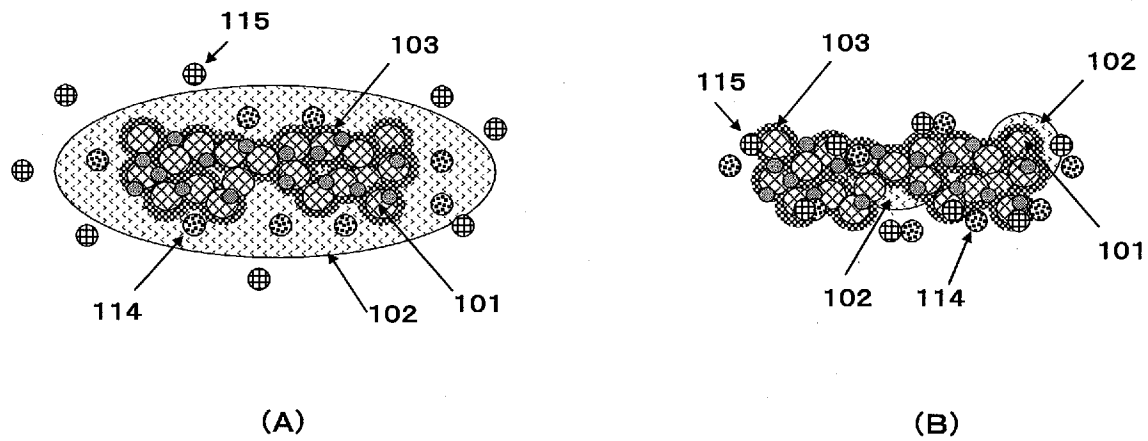
[図7]



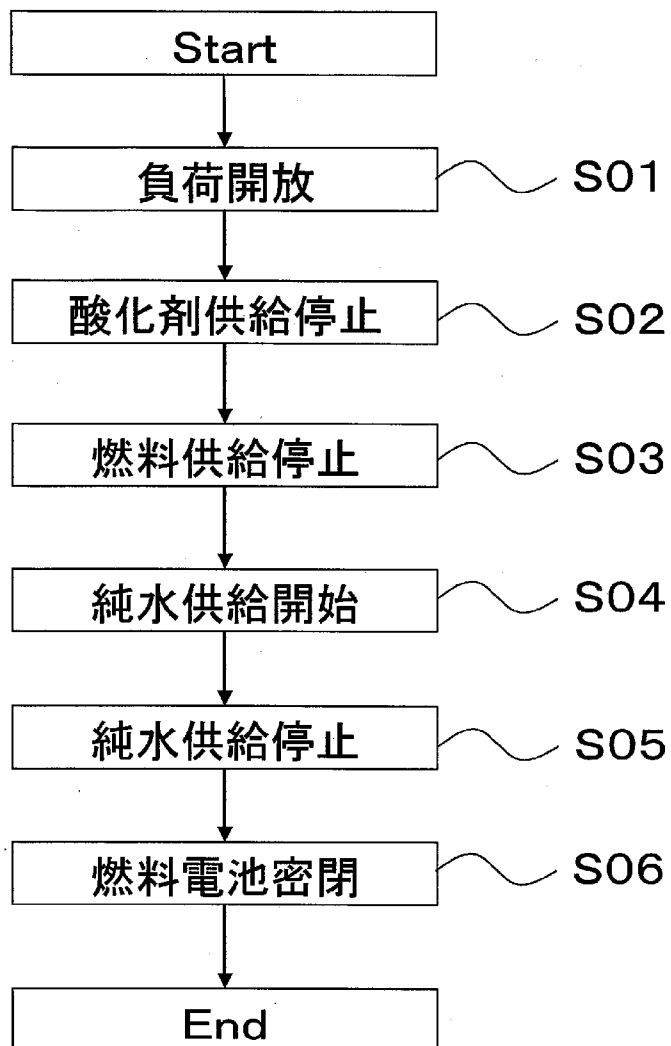
[図8]



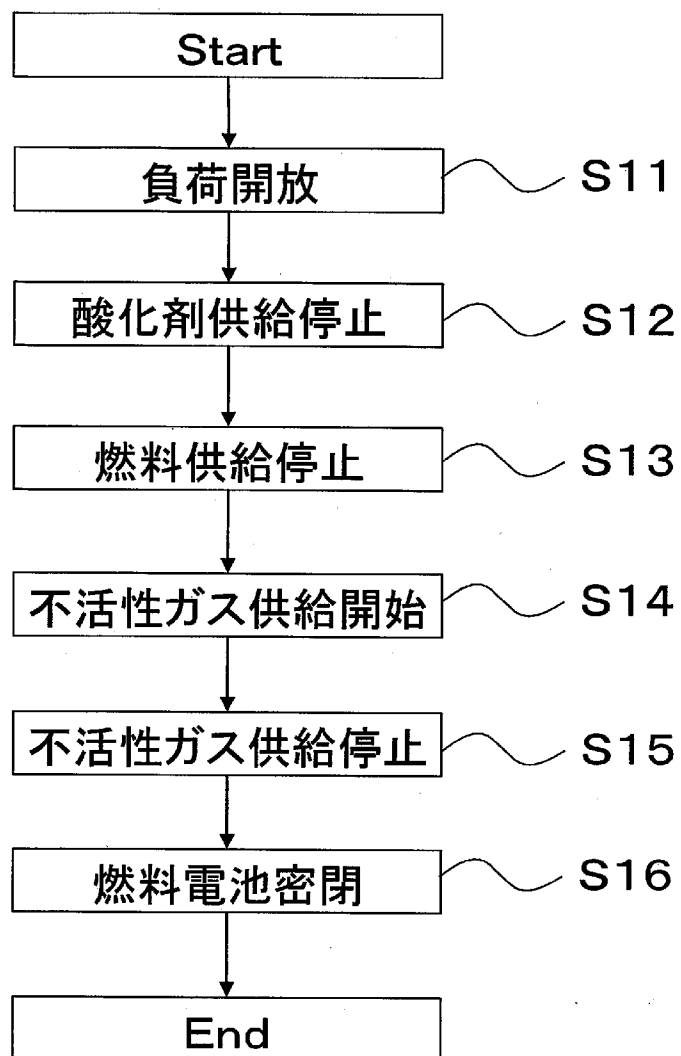
[図9]



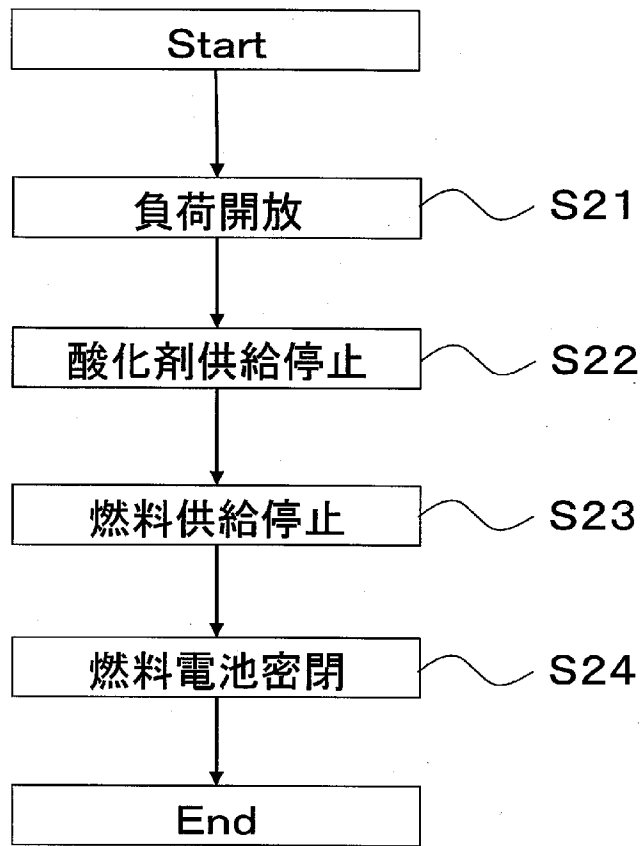
[図10]



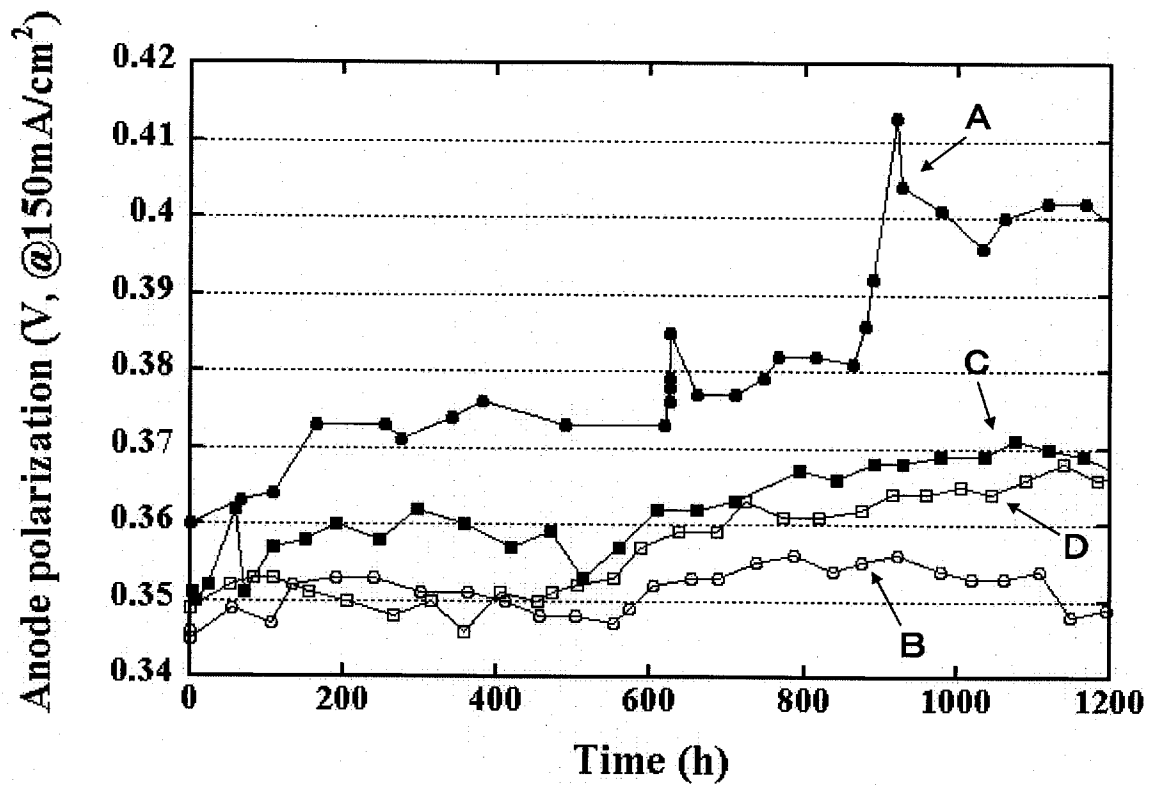
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/04(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)

H01M8/04, 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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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 2009-004369 A (Yamaha Motor Co., Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), paragraphs [0051] to [0053], [0083], [0119] & US 2008/0286613 A1 & DE 102008023624 A	1-10
Y	JP 2008-084538 A (Toshiba Corp.), 10 April 2008 (10.04.2008), claim 1; paragraph [0027] & US 2008/0138668 A1 & CN 101179135 A	1,2
Y	JP 2009-199988 A (Toshiba Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), paragraphs [0037], [0051]; fig. 2 & US 2009/0214918 A & US 2009/0214918 A1	1,2



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

31 March, 2010 (31.03.10)

Date of mailing of the international search report

13 April, 2010 (13.04.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004836

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 2004-192919 A (Toyota Motor Corp.), 05 July 2004 (05.07.2004), page 10, lines 39 to 43 (Family: none)	3-9
Y	JP 02-027787 B1 (Fuji Electric Corporation Research and development Ltd.), 19 June 1990 (19.06.1990), column 7, line 32 to column 8, line 15 & JP 60-54176 A	3
Y	JP 2004-179086 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 24 June 2004 (24.06.2004), claim 9; paragraphs [0025], [0031] & US 2005/0170228 A1 & EP 1543578 A & WO 2004/049490 A2 & CN 1735991 A	4,5,7,8
Y	JP 11-026003 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 29 January 1999 (29.01.1999), claim 1 (Family: none)	4,5,7,8
A	JP 2007-194157 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 August 2007 (02.08.2007), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2005-276669 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2005-158298 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 June 2005 (16.06.2005), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/04(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. H01M8/04, 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 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 請求項の番号
Y	JP 2009-004369 A（ヤマハ発動機株式会社）2009.01.08, 段落番号 0 0 5 1 ~ 0 0 5 3、0 0 8 3、0 1 1 9 & US 2008/0286613 A1 & DE 102008023624 A	1-10
Y	JP 2008-084538 A（株式会社東芝）2008.04.10, 請求項1、段落番 号0 0 2 7 & US 2008/0138668 A1 & CN 101179135 A	1, 2
Y	JP 2009-199988 A（株式会社東芝）2009.09.03, 段落番号0 0 3 7、 0 0 5 1、図2 & US 2009/0214918 A & US 2009/0214918 A1	1, 2

☒ 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

3 1 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 4 . 2 0 1 0

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）

國島 明弘

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

4 X

8 9 3 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 請求項の番号
Y	JP 2004-192919 A (トヨタ自動車株式会社) 2004. 07. 05, 第 1 0 頁 第 3 9 ~ 4 3 行 (ファミリーなし)	3-9
Y	JP 02-027787 B1 (株式会社富士電機総合研究所) 1990. 06. 19, 第 7 欄第 3 2 行 ~ 第 8 欄第 1 5 行 & JP 60-54176 A	3
Y	JP 2004-179086 A (日産自動車株式会社) 2004. 06. 24, 請求項 9、 段落番号 0 0 2 5、0 0 3 1 & US 2005/0170228 A1 & EP 1543578 A & WO 2004/049490 A2 & CN 1735991 A	4, 5, 7, 8
Y	JP 11-026003 A (富士電機株式会社) 1999. 01. 29, 請求項 1 (ファ ミリーなし)	4, 5, 7, 8
A	JP 2007-194157 A (松下電器産業株式会社) 2007. 08. 02, 全文参照 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-276669 A (日産自動車株式会社) 2005. 10. 06, 全文参照 (フ ァミリーなし)	1-10
A	JP 2005-158298 A (松下電器産業株式会社) 2005. 06. 16, 全文参照 (ファミリーなし)	1-10