(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
2020年4月23日(23.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/079833 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 8/0606 (2016.01) *H01M 8/12* (2016.01)
H01M 8/10 (2016.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/039012

(22) 国際出願日： 2018年10月19日(19.10.2018)

(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:日産自動車株式会社(**NISSAN MOTOR CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者:各務 文雄(**KAGAMI, Fumio**); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山１－１ 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).

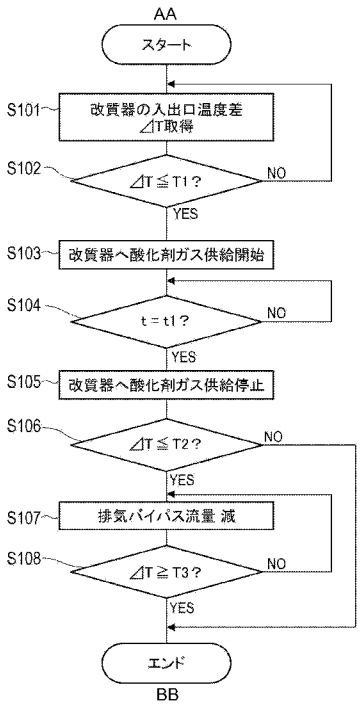
(74) 代理人:八田国際特許業務法人(**HATTA & ASSOCIATES**); 〒1020084 東京都千代田区二番町１１番地９ ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** FUEL CELL SYSTEM AND METHOD FOR OPERATING FUEL CELL SYSTEM

(54) 発明の名称： 燃料電池システムおよび燃料電池システムの運転方法

[図2]



AA... START
S101... ACQUIRE REFORMER ENTRANCE-EXIT TEMPERATURE DIFFERENCE ΔT
S103... START SUPPLYING OXIDANT GAS TO REFORMER
S105... STOP SUPPLYING OXIDANT GAS TO REFORMER
S107... REDUCE EXHAUST BYPASS FLOW RATE
BB... END

(57) **Abstract:** A fuel cell system capable of dealing with factors responsible for degradation in reforming performance of reformers of various kinds and a method for operating the fuel cell system are provided. The fuel cell system generates electric power by supplying reformed fuel from a catalyst-equipped reformer to a fuel cell stack. The fuel cell system has: a degradation recovery means for recovering a degraded catalyst of a reformer by supplying an oxidant gas to the reformer; a degradation recovery detection means for detecting a recovery state of the catalyst recovered by the degradation

WO 2020/079833 A1

[続葉有]

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

recovery means; and an operating condition change means for changing operating conditions so as to promote reaction of the reformer on the basis of a detection signal from the degradation recovery detection means indicating that the catalyst is in a non-recovered state.

(57) 要約:様々な改質器の改質性能の低下要因に対応できる燃料電池システムおよび燃料電池システムの運転方法を提供する。燃料電池システムは、触媒を備えた改質器で燃料を改質して燃料電池スタックに供給して発電する。前記燃料電池システムは、改質器に酸化剤ガスを供給して改質器の触媒の劣化を回復する劣化回復手段と、劣化回復手段による触媒の回復状態を検出する劣化回復検出手段と、触媒が未回復状態であることを示す劣化回復検出手段からの検出信号に基づいて、改質器の反応を促進するように運転条件を変更する運転条件変更手段と、を有する。

明　細　書

発明の名称 ：

燃料電池システムおよび燃料電池システムの運転方法

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池システムおよび燃料電池システムの運転方法に関する。

背景技術

[0002] 改質器の改質性能は、様々な要因で低下する可能性がある。改質器の改質性能が低下する要因の一つとして、炭素析出による触媒の劣化が挙げられる。例えば、下記特許文献１には、炭素析出に対する対策として、改質器に酸化剤を投入し、析出した炭素を酸化させて除去す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

[0003] 特許文献1：特許第４１９２５１８号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記特許文献１に開示されている燃料電池システムは、炭素析出のみに特化した対策であり、他に改質性能の低下要因がある場合は対応できない。

[0005] 本発明の目的は、様々な改質器の改質性能の低下要因に対応できる燃料電池システムおよび燃料電池システムの運転方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成するための本発明の燃料電池システムは、燃料を触媒を備えた改質器で改質して燃料電池スタックに供給して発電する燃料電池システムである。該燃料電池システムは、前記改質器に酸化剤ガスを供給して前記

改質器の触媒の劣化を回復する劣化回復手段と、前記劣化回復手段による前記触媒の回復状態を検出する劣化回復検出手段と、前記触媒が未回復状態であることを示す前記劣化回復検出手段からの検出信号に基づいて、前記改質器の反応を促進するように運転条件を変更する運転条件変更手段と、を有する。

[0007] 上記目的を達成するための本発明の燃料電池システムの運転方法は、燃料を改質する改質器の触媒の劣化が検出された場合に、前記改質器に酸化剤ガスを供給し、前記酸化剤が供給された前記改質器の前記触媒の回復状態を検出し、前記触媒が未回復状態の場合は前記改質器の反応を促進するように運転条件を変更する。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]第１実施形態に係る燃料電池システムを示す概略構成図である。

[図2]第１実施形態に係る燃料電池システムの運転手順を示すフローチャートである。

[図3]改質器の通常運転時における入口温度と出口温度の時間変化を示すグラフである。

[図4]改質器の改質性能と運転温度との関係を示すグラフである。

[図5]第１実施形態に係る燃料電池システムの運転手順を実行した場合の改質器の入口温度と出口温度の時間変化を示すグラフである。

[図6]第２実施形態に係る燃料電池システムを示す概略構成図である。

[図7]第２実施形態に係る燃料電池システムの運転手順を示すフローチャートである。

[図8]第３実施形態に係る燃料電池システムを示す概略構成図である。

[図9]第３実施形態に係る燃料電池システムの運転手順を示すフローチャートである。

[図10]第４実施形態に係る燃料電池システムの運転手順を示すフローチャートである。

[図11]燃料流量を変えた場合の改質器の改質性能と運転温度との関係を示す

グラフである。

[図12]第５実施形態に係る燃料電池システムを示す概略構成図である。

[図13]第５実施形態に係る燃料電池システムの運転手順を示すフローチャートである。

[図14]改質ガス中の水素濃度と改質器の運転温度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、添付した図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。なお、以下の説明は特許請求の範囲に記載される技術的範囲や用語の意義を限定するものではない。また、図面の寸法比率は説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0010] ＜第１実施形態＞

図１は、第１実施形態に係る燃料電池システムを示す概略構成図である。図１を参照して、本発明の実施形態に係る燃料電池システム１００について説明する。

[0011] （燃料電池システム１００）

図１に示される燃料電池システム１００は、燃料を改質して改質ガスＲＧを生成し、改質ガスＲＧおよび酸化剤ガスＯＧを燃料電池スタック１０に供給して発電する。改質ガスＲＧは、燃料電池スタック１０のアノード電極へ供給されるアノードガスである。酸化剤ガスＯＧは、燃料電池スタック１０のカソード電極へ供給されるカソードガスである。酸化剤ガスＯＧは、酸素、あるいは酸素を含有する空気などから構成される。

[0012] 本実施形態の燃料電池スタック１０は、自動車に搭載される固体酸化物形燃料電池（ＳＯＦＣ：Ｓｏｌｉｄ Ｏｘｉｄｅ Ｆｕｅｌ Ｃｅｌｌ）に適用される。ＳＯＦＣは、アノードガスとして水素だけでなく一酸化炭素やメタンも使用することができるため、燃料電池システム１００の発電効率を向上させることができる。

[0013] 燃料は、改質することでアノードガスとして燃料電池スタック１０の発電

に利用可能な燃料であれば特に限定されない。燃料としては、例えば、メタン（CH_4）、エタン（C_2H_6）、プロパン（C_3H_8）、ブタン（C_4H_{10}）、ガソリン、ナフサ、灯油、軽油、天然ガス、ＬＰＧ、都市ガス、メタノール（CH_3OH）、エタノール（C_2H_5OH）、ＤＭＥ（CH_3OCH_3）、アセトン（$CH_3C(=O)CH_3$）、バイオ燃料等が挙げられる。本実施形態では、燃料として酸素含有炭化水素燃料であるエタノールを使用した場合を例に挙げて説明する。また、本実施形態では、燃料および水を混合した液体の水含有燃料ＭＷを用いて改質ガスＲＧを生成する場合を例に挙げて説明する。

[0014] 燃料電池システム１００は、触媒を備えた改質器２４と、改質器２４に酸化剤ガスＯＧを供給して改質器２４の触媒の劣化を回復する劣化回復手段と、劣化回復手段による触媒の回復状態を検出する劣化回復検出手段と、触媒が未回復状態であることを示す劣化回復検出手段からの検出信号に基づいて、改質器２４の反応を促進するように運転条件を変更する運転条件変更手段と、を有する。

[0015] 具体的には、図１を参照して、燃料電池システム１００は、水含有燃料ＭＷを貯蔵する燃料タンク２１と、水含有燃料ＭＷを蒸発させる蒸発器２３と、水含有燃料ＭＷを改質して改質ガスＲＧを生成する改質器２４と、酸化剤ガスＯＧを供給する酸化剤供給部３１と、熱交換器３２と、燃料電池スタック１０の排気ガスＥＧを燃焼する排気燃焼器４１と、制御部５０とを有する。

[0016] 燃料タンク２１と蒸発器２３との間には、水含有燃料ＭＷの供給量を調整する流量調整部２２が配置されている。なお、本明細書中、燃料電池システム１００の説明において「ＡとＢとの間」とは、「ＡからＢへ流体を流すための流路の途中」を意味する。

[0017] 改質器２４には、改質器２４の入口温度と出口温度を検知する温度センサ２５が取り付けられている。

[0018] 燃料タンク２１の水含有燃料ＭＷは、流量調整部２２によって蒸発器２３

へ供給され、気化されて水蒸気および燃料ガスを含む混合ガスＭＧとなる。混合ガスＭＧは、改質器２４に供給される。改質器２４は、水蒸気改質によって混合ガスＭＧから水素リッチな改質ガスＲＧを生成する。改質ガスＲＧは、アノードガスとして燃料電池スタック１０に供給される。

[0019] 酸化剤供給部３１から供給された酸化剤ガスＯＧは、酸化剤ガス制御弁４３によって２つの流路３１ａ、３１ｂに分岐して流される。流路３１ａを通る酸化剤ガスＯＧは、熱交換器３２へ供給され、熱交換器３２において加熱された後、カソードガスとして燃料電池スタック１０に供給される。流路３１ｂを通る酸化剤ガスＯＧは、改質器２４の上流に供給される。

[0020] 燃料電池スタック１０から排出されたアノードガスの排気ガスおよびカソードガスの排気ガスはそれぞれ排気燃焼器４１に供給される。排気燃焼器４１において燃焼された排気ガスＥＧは、熱交換器３２を通った後、改質器２４へ流れるメイン流路３２ａおよび蒸発器２３へ流れるバイパス流路３２ｂの２つの流路３２ａ、３２ｂに分岐して流される。

[0021] ２つの流路３２ａ、３２ｂの分岐点には、改質器２４および蒸発器２３への排気ガスＥＧの分配量を調整する排気制御弁４２が配置されている。メイン流路３２ａを通る排気ガスＥＧは、改質器２４および蒸発器２３において混合ガスＭＧと順に熱交換した後、蒸発器２３から燃料電池システム１００の外部に排出される。バイパス流路３２ｂを通る排気ガスＥＧは、蒸発器２３において混合ガスＭＧと熱交換した後、蒸発器２３から燃料電池システム１００の外部に排出される。排気ガスＥＧの熱量を蒸発器２３や改質器２４の加熱に利用することによって、燃料電池システム１００のエネルギー効率を向上させることができる。

[0022] 本実施形態において、酸化剤供給部３１は、改質器２４に酸化剤ガスＯＧを供給して改質器２４の触媒の劣化を回復する「劣化回復手段」に相当する。また、温度センサ２５は、劣化回復手段による触媒の回復状態を検出する「劣化回復検出手段」に相当する。また、排気燃焼器４１および排気制御弁４２は、改質器２４の反応を促進するように運転条件を変更する「運転条件

変更手段」に相当する。

[0023] 以下、図１を参照して、燃料電池システム１００の各部の構成について詳細に説明する。

[0024] 燃料タンク２１は、燃料および水を混合した水含有燃料ＭＷを貯蔵する。燃料および水を混合して貯蔵することによって、燃料を貯蔵するための燃料用タンクと、水を貯蔵するための貯水用タンクとをそれぞれ個別に設ける必要がない。これにより、燃料電池システム１００の構成を簡素化および小型化することができる。なお、燃料タンク２１には、水含有燃料ＭＷ中の燃料と水の組成を検出する濃度センサを設けてもよい。

[0025] 流量調整部２２は、燃料タンク２１に貯蔵された水含有燃料ＭＷを取り出して、供給量を調整しながら蒸発器２３に供給する電動ポンプから構成される。流量調整部２２は、制御部５０からの制御信号に基づいて、蒸発器２３への水含有燃料ＭＷの供給量を調整可能に構成されている。

[0026] 蒸発器２３は、流量調整部２２から供給された水含有燃料ＭＷを気化して水蒸気および燃料を含む混合ガスＭＧを生成する。蒸発器２３は、排気燃焼器４１からの排気ガスＥＧによって加熱される。蒸発器２３に流入する排気ガスＥＧは、燃料電池システム１００の外部に排出される。上述したように、蒸発器２３に供給される排気ガスＥＧは、メイン流路３２ａを通って改質器２４を経て蒸発器２３に供給される排気ガスＥＧと、バイパス流路３２ｂを通って蒸発器２３に直接的に供給される排気ガスＥＧとのうち、少なくとも一方の排気ガスＥＧにより構成されている。なお、蒸発器２３は、例えば、電気ヒータ等の加熱装置を用いて加熱してもよい。

[0027] 改質器２４は、改質反応を促進する触媒を有する。改質器２４は、蒸発器２３から供給される混合ガスＭＧを改質して、燃料電池スタック１０に供給される改質ガスＲＧを生成する。改質器２４においては混合ガスＭＧ中の燃料ガスおよび水蒸気が触媒反応を起して水蒸気改質によって改質ガスＲＧが生成される。

[0028] 本実施形態の改質器２４は、燃料であるエタノールを水蒸気改質すること

により、燃料電池スタック１０のアノードガスである水素（H_2）、一酸化炭素（ＣＯ）およびメタン（CH_4）を生成する。

[0029] 改質器２４では、エタノール（C_2H_5OH）および水蒸気（H_2O）の混合ガスＭＧを改質して水素（H_2）、一酸化炭素（ＣＯ）およびメタン（CH_4）を含む改質ガスＲＧを生成する水蒸気改質反応が生じる。本明細書では、改質器２４を主に水蒸気改質反応によって運転させることを「通常運転」と称する。通常運転時の改質器２４の作動温度は、燃料の構成材料や触媒の種類にもよるが、約５５０℃～６００℃である。

[0030] [化1]

$$水蒸気改質反応：C_2H_5OH+3H_2O\rightarrow 6H_2+2CO_2\cdots(1)$$

[0031] ここで、上記水蒸気改質反応は、下記の複数の反応が進行することによる全体反応として示される。

[0032] [化2]

$$C_2H_5OH\rightarrow CH_3CHO+H_2\cdots(2)$$
$$CH_3CHO\rightarrow CH_4+CO\cdots(3)$$
$$CH_3CHO+H_2O\rightarrow 3H_2+2CO\cdots(4)$$
$$CO+H_2O\Leftrightarrow CO_2+H_2\cdots(5)$$
$$C_2H_5OH\rightarrow C_2H_4+H_2O\cdots(6)$$
$$CH_4+H_2O\Leftrightarrow 3H_2+CO\cdots(7)$$

[0033] 上述の式（３）および式（５）の化学反応は発熱反応であるのに対して式（２）、式（４）、式（６）および式（７）の化学反応は吸熱反応である。このように改質器２４では、発熱反応よりも吸熱反応が多く、全体としても吸熱反応が支配的である。

[0034] 改質器２４の改質性能は、様々な要因で低下する場合がある。ここで、「改質器２４の改質性能の低下」とは、改質反応が進行しにくくなり、改質反応の選択率や燃料の転化率等が低下することを意味する。なお、改質反応の選択率とは、改質器２４の全体の反応中で燃料電池スタック１０の発電に使用される水素等の改質ガスＲＧを生成する反応経路を選択する割合を意味する。

[0035] 改質器２４の改質性能が低下する要因としては、触媒の劣化、水含有燃料

ＭＷの組成変化、運転温度（改質温度）が低い、燃料（本実施形態では混合ガスＭＧ）と触媒との接触時間が短い等が挙げられる。水含有燃料ＭＷの組成は、燃料と水の揮発性の違い等により経時的に変化する可能性がある。水含有燃料ＭＷの組成が最適値から変化すると、燃料が供給不足になったり、その逆に過剰供給されたりして、水蒸気改質反応が進行しにくくなる。また、改質器２４の改質性能は、運転温度が高く、燃料と触媒との接触時間が長いほど向上する傾向にある。

[0036] 触媒の劣化としては、触媒の有効比表面積の低下、触媒基材の構造変化等が挙げられる。触媒の有効比表面積が低下する要因としては、炭素析出や触媒金属のシンタリング等が挙げられる。触媒の表面に炭素が析出すると、炭素で被覆された部分では触媒反応が起きにくくなるため、有効比表面積が低下する。また、触媒金属がシンタリングを起こすと、幾何学的に有効比表面積が低下する。また、触媒基材の構造が変化すると、水含有燃料ＭＷの流れが塞がれて触媒の有効表面まで水含有燃料ＭＷが到達できない場合がある。

[0037] なお、触媒の劣化の要因となる触媒金属のシンタリングや触媒基材の構造変化は、非常に高温（例えば、８５０℃）で生じるため、改質器２４の通常運転の作動温度（本実施形態では約５５０℃～６００℃）では生じにくい。しかしながら、例えば、異常発生時に一時的に触媒が高温環境下に置かれた場合に触媒金属のシンタリングや触媒基材の構造変化が生じる可能性もある。そのため、本実施形態の燃料電池システム１００は、触媒の劣化要因として炭素析出だけでなく触媒金属のシンタリングや触媒基材の構造変化にも対応できるように構成している。

[0038] 温度センサ２５は、混合ガスＭＧが流入する改質器２４の入口温度を測定する入口温度センサ２５ａと、混合ガスＭＧが流出する改質器２４の出口温度を測定する出口温度センサ２５ｂとを有する。入口温度センサ２５ａは、改質器２４に供給される混合ガスＭＧの温度を検出し、検出した値を制御部５０に出力する。出口温度センサ２５ｂは、改質器２４から排出される改質ガスＲＧの温度を検出し、検出した値を制御部５０に出力する。なお、入口

温度センサ２５ａおよび出口温度センサ２５ｂは一体として構成されるものであってもよい。

[0039] 酸化剤供給部３１は、酸素または空気からなる酸化剤ガスＯＧを供給する。本実施形態の酸化剤供給部３１は、空気を外部から吸引して燃料電池スタック１０または改質器２４に供給するブロワーから構成される。

[0040] 熱交換器３２は、酸化剤供給部３１から供給される酸化剤ガスＯＧと排気燃焼器４１から供給される排気ガスＥＧとの間で熱交換して、酸化剤ガスＯＧを加熱する。ＳＯＦＣに適用される燃料電池スタック１０は、約５００～１２００℃の高温で作動する。このため、起動時および運転時には、高温に加熱された酸化剤ガスＯＧを流通させて燃料電池スタック１０を昇温し、あるいは燃料電池スタック１０の高温状態を維持する。

[0041] 排気燃焼器４１は、燃料電池スタック１０から排出されたアノードガスの排気ガスＥＧおよびカソードガスの排気ガスＥＧを燃焼する。排気ガスＥＧの燃焼によって生成される高温の排気ガスＥＧが熱交換器３２に供給される。

[0042] 排気制御弁４２は、熱交換器３２を介して排気燃焼器４１から排出される排気ガスＥＧを改質器２４および蒸発器２３へ分配する三方弁によって構成される。分配された排気ガスＥＧは、改質器２４および蒸発器２３を加熱する。

[0043] 以上のように、排気燃焼器４１および排気制御弁４２は、改質器２４を加熱する「加熱部」を構成する。通常運転時の改質器２４での反応は吸熱反応が支配的であるため、外部から熱を供給する必要がある。また、蒸発器２３は、液体の水含有燃料ＭＷを気化するために外部から熱を供給する必要がある。そこで、排気燃焼器４１および排気制御弁４２は、排気燃焼器４１からの高温の排気ガスＥＧを蒸発器２３および改質器２４に供給することによって、それぞれの温度を高温にしている。

[0044] 排気制御弁４２は、改質器２４へ連通するメイン流路３２ａと、蒸発器２３へ連通するバイパス流路３２ｂへ分配する排気ガスＥＧの流量の割合を調

整可能に構成されている。排気制御弁４２は、バイパス流路３２ｂ側の弁の開度を小さくし、メイン流路３２ａ側の弁の開度を大きくすることによって、バイパス流路３２ｂへの排気ガスＥＧの流量を減少させ、メイン流路３２ａへの排気ガスＥＧの流量を増加させる。このように、排気制御弁４２は、排気燃焼器４１から改質器２４への高温の排気ガスＥＧの供給量を調整することで、改質器２４の運転温度を制御している。

[0045] 制御部５０は、燃料電池システム１００の動作を制御する制御装置である。制御部５０は、ＲＯＭやＲＡＭから構成される記憶部と、ＣＰＵを主体に構成される演算部と、各種データや制御指令の送受信を行う入出力部と、を有する。

[0046] 次に、図２を参照して、燃料電池システム１００の運転方法について説明する。図２は、燃料電池システム１００の運転手順を示すフローチャートである。

[0047] 燃料電池システム１００は、水含有燃料ＭＷを改質する改質器２４の触媒の改質性能の状態を検出し（ステップＳ１０１、Ｓ１０２）、改質器２４の触媒の劣化が検出された場合に、改質器２４に酸化剤ガスＯＧを供給して劣化回復処理を実施する（ステップＳ１０３～Ｓ１０５）。その後、酸化剤ガスＯＧが供給された改質器２４の触媒の回復状態を検出（ステップＳ１０６）し、触媒が未回復状態の場合は改質器２４の反応を促進するように運転条件を変更する（ステップＳ１０７）。以下、詳細に説明する。

[0048] まず、制御部５０は、温度センサ２５の検出信号から、改質器２４の入出口温度差ΔＴを取得する（ステップＳ１０１）。

[0049] 次に、制御部５０は、温度センサ２５の検出信号に基づいて、改質器２４の入出口温度差ΔＴが予め定めた閾値Ｔ１以下になったか否かを判断する（ステップＳ１０２）。

[0050] ここで、燃料の改質においては、上述したように複数の反応（式（２）～式（７）を参照）が同時に進行し、各反応の反応熱も異なる。このため、各反応の進行度合いによって、改質ガスＲＧの組成が変化し、各反応の合計の

反応熱も変化する。

[0051] 図３は、改質器２４の通常運転時における入口温度と出口温度の時間変化を示すグラフである。図３に示すように、通常運転中に改質器２４の触媒の劣化が進行すると、各反応の進行度合いが変化し、各反応の合計の反応熱も変化する。具体的には、発熱反応が支配的になって、反応熱が増加するため、改質器２４の出口温度は上昇する。したがって、改質器２４の入出口温度差ΔＴを検知することで、改質器２４の改質性能の変化を検知することができる。

[0052] 再び図２を参照して、制御部５０は、改質器２４の入出口温度差ΔＴが閾値Ｔ１を越えている場合には、改質器２４の改質性能が低下していないと判断する（ステップＳ１０２、ＮＯ）。この場合、Ｓ１０１の処理に戻る。

[0053] 一方、制御部５０は、改質器２４の入出口温度差ΔＴが閾値Ｔ１以下の場合には、改質器２４の改質性能が低下したと判断する（ステップＳ１０２、ＹＥＳ）。

[0054] 改質器２４の改質性能が低下したと判断した場合、制御部５０は、改質器２４へ酸化剤ガスＯＧを供給して触媒の表面に析出した炭素を酸化して除去する劣化回復処理を開始する（ステップＳ１０３）。

[0055] 具体的には、制御部５０は、酸化剤ガス制御弁４３の流路３１ｂ側を開くように制御して、流路３１ｂを介して改質器２４の上流に酸化剤ガスＯＧを供給する（ステップＳ１０３）。なお、ステップＳ１０３より前の操作では、酸化剤ガス制御弁４３は、流路３１ａ側のみ開いており、流路３１ｂ側は閉じた状態である。これにより、次式（８）のように触媒の表面に付着した炭素が酸素によって酸化する燃焼反応（酸化反応）が進行し、二酸化炭素として排出される。

[0056] [化3]

燃焼反応：$C+O_2 \rightarrow CO_2$・・・（８）

[0057] 改質器２４では、上記燃焼反応に加えて、下記に示すような部分酸化反応が開始され、改質ガスＲＧとして水素や一酸化炭素が生成される。これによ

り、劣化回復処理中においても燃料電池スタック１０へ改質ガスＲＧが供給されるため、発電は継続する。

[0058] [化4]

部分酸化反応：$C_2H_5OH+1/2O_2 \rightarrow 3H_2+2CO$・・・（９）

[0059] 上記式（８）の燃焼反応や上記式（９）の部分酸化反応は、発熱反応である。したがって、改質器２４では発熱反応が支配的になる。

[0060] 改質器２４の上流に酸化剤ガスＯＧの供給を開始した時刻をｔ＝０としたとき、所定時間ｔ＝ｔ１経過するまで酸化剤ガスＯＧの供給を続ける（ステップＳ１０４、ＮＯ）。所定時間ｔ＝ｔ１経過後（ステップＳ１０４、ＹＥＳ）、制御部５０は、酸化剤ガス制御弁４３の流路３１ｂ側を閉じるように制御して、改質器２４への酸化剤ガスＯＧの供給を停止する（ステップＳ１０５）。酸化剤ガスＯＧの供給を停止して所定時間経過すると、改質器２４内は燃焼反応および部分酸化反応が停止し、水蒸気改質反応のみが進行するようになる。

[0061] 次に、制御部５０は、温度センサ２５の検出信号に基づいて、改質器２４の入出口温度差ΔＴが予め定めた閾値Ｔ２以下になったか否かを判断する（ステップＳ１０６）。

[0062] 制御部５０は、改質器２４の入出口温度差ΔＴが閾値Ｔ２を越えている場合には、ステップＳ１０３～Ｓ１０５の酸化剤ガスＯＧの供給による劣化回復処理によって触媒の劣化が回復し、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上したと判断し（ステップＳ１０６、ＮＯ）、操作を終了する。この場合、改質器２４の性能低下の要因は、炭素析出（コーキング）による触媒の劣化であったと判断される。

[0063] 一方、制御部５０は、改質器２４の入出口温度差ΔＴが閾値Ｔ２以下の場合には、ステップＳ１０３～Ｓ１０５の酸化剤ガスＯＧの供給による劣化回復処理によっても触媒が未回復状態であり、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上していないと判断する（ステップＳ１０６、ＹＥＳ）。この場合、改質器２４の性能低下の要因は、炭素析出以外の他の要因に

よるものと判断される。このように、劣化回復処理によって、炭素析出による触媒の劣化を回復できるとともに、改質性能の低下要因を特定することもできる。

[0064] 改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上していないと判断した場合、制御部５０は、排気制御弁４２のバイパス流路３２ｂ側の開度が小さく、メイン流路３２ａ側の開度が大きくなるように制御して、排気燃焼器４１からバイパス流路３２ｂへ流入する排気ガスＥＧの流量を減少させる（ステップＳ１０７）。これにより、排気燃焼器４１から改質器２４に供給される排気ガスＥＧの流入量を増大させて、改質器２４により大きな熱量を加えて加熱する。

[0065] 図４は、改質器２４の改質性能と運転温度との関係を示すグラフである。上述したように改質器２４の改質性能は、運転温度が高いほど高くなる傾向にある。図４に示すように、改質器２４の改質性能が何らかの要因で低下した場合、通常の運転温度T_Nから上昇させて運転温度T_Hとする。これにより、触媒が活性化し、改質器２４の改質性能を目標改質性能もしくはそれ以上の性能まで向上させることができる。上昇温度（$T_H - T_N$）は、特に限定されないが、例えば、３０℃～６０℃とすることができる。上昇温度（$T_H - T_N$）が上記の範囲であれば、触媒金属のシンタリングや触媒基材の構造変化が生じる温度にまで高温に至らない。

[0066] ステップＳ１０７において、何らかの要因によって改質器２４の性能低下が見られた場合、改質器２４の運転温度を上昇させることで性能が向上し、入出口温度差ΔＴは再び低下する。なお、測定する改質器２４の運転温度は、改質器２４の入口温度、出口温度または平均温度などを用いることができる。

[0067] 次に、制御部５０は、温度センサ２５の検出信号に基づいて、改質器２４の入出口温度差ΔＴが予め定めた閾値Ｔ３以上になったか否かを判断する（ステップＳ１０８）。

[0068] 制御部５０は、改質器２４の入出口温度差ΔＴが閾値Ｔ３よりも低い場合

には、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上していないと判断する（ステップＳ１０８、ＮＯ）。この場合、ステップＳ１０７の処理へ戻り、制御部５０は、排気制御弁４２を制御して、排気燃焼器４１からバイパス流路３２ｂへ流入する排気ガスＥＧの流量を減少させる操作を繰り返す。その後、改質器２４の入出口温度差ΔＴが閾値Ｔ３以上（ステップＳ１０８、ＹＥＳ）となるまで排気ガスＥＧの流量を減少させる操作を繰り返す。なお、バイパス流路３２ｂへ流入する排気ガスＥＧの流量が０となった場合には、ステップＳ１０７を実行せずに操作を終了する。

[0069] 制御部５０は、改質器２４の入出口温度差ΔＴが閾値Ｔ３以上になると、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上したと判断し（ステップＳ１０８、ＹＥＳ）、操作を終了する。

[0070] 図５は、上記燃料電池システム１００の運転手順を実行した際の改質器２４の入口温度と出口温度の時間変化を示すグラフである。

[0071] 図５に示すように、ステップＳ１０３において酸化剤ガスＯＧを供給してからステップＳ１０５において酸化剤ガスＯＧの供給を停止するまでの劣化回復処理中は、改質器２４の温度は急激に上昇する。これは、改質器２４において燃焼反応（式（８））および部分酸化反応（式（９））が進行して発熱反応が支配的になるためである。

[0072] ステップＳ１０５において酸化剤ガスＯＧの供給を停止すると、改質器２４の出口温度は低下する。これは、酸化剤ガスＯＧの供給を停止することによって、発熱反応である燃焼反応（式（８））および部分酸化反応（式（９））が停止して、改質器２４が通常運転に戻る。これにより、主に水蒸気改質反応（式（１））が進行して吸熱反応が支配的になるためである。

[0073] ステップＳ１０６において、改質器２４の入出口温度差ΔＴが予め定めた閾値Ｔ２以下になった場合、制御部５０は、排気燃焼器４１からバイパス流路３２ｂへ流入する排気ガスＥＧの流量を減少させて改質器２４を加熱する。これにより、改質器２４の触媒が活性化し、吸熱反応が支配的である水蒸気改質反応が進行するため改質器２４の出口温度はさらに低下する。これに

より、改質器２４の入出口温度差ΔＴは、予め定めた閾値Ｔ３以上となり、改質器２４の改質性能が向上する。

[0074] ここで、改質器２４の入出口温度差ΔＴの閾値Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３は、必要量の改質ガスＲＧを供給するための改質性能を維持できる程度の値に予め設定しておく。本実施形態では、閾値Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３の大小関係は、Ｔ１≧Ｔ３≧Ｔ２とする。ステップＳ１０２の最初の劣化回復検出の判断は、最も厳しい条件として劣化検出の感度を上げるため、Ｔ１は最も大きい値に設定することが好ましい。また、ステップＳ１０６の２回目の劣化回復検出の判断の閾値Ｔ２は、ステップＳ１０８の３回目の劣化回復検出の判断の閾値Ｔ３よりも条件を緩く、Ｔ３＞Ｔ２に設定しておくことが好ましい。これは、ステップＳ１０８の３回目の判断時は、改質器２４の反応を促進するように改質器２４の運転温度を上昇させた（ステップＳ１０７）後のため、吸熱反応がより進行することによって出口温度が低下し、ステップＳ１０６の２回目の判断時に比べて入出口温度差ΔＴが大きくなるためである。なお、Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３の大小関係は、通常運転に必要な程度の改質器２４の改質性能が得られる温度であれば上記に限定されず、同一の値を用いてもよいし、大小関係を入れ替えてもよい。

[0075] 以上説明したように、本実施形態に係る燃料電池システム１００は、改質器２４に酸化剤ガスＯＧを供給して改質器２４の触媒の劣化を回復する劣化回復手段（酸化剤供給部３１）と、劣化回復手段による触媒の回復状態を検出する劣化回復検出手段（温度センサ２５）と、触媒が未回復状態であることを示す劣化回復検出手段からの検出信号に基づいて、改質器２４の反応を促進するように運転条件を変更する運転条件変更手段（排気燃焼器４１および排気制御弁４２）と、を有する。

[0076] また、本実施形態に係る燃料電池システム１００の運転方法は、水含有燃料ＭＷ（燃料に相当）を改質する改質器２４の触媒の劣化が検出された場合に、改質器２４に酸化剤ガスＯＧを供給し、酸化剤ガスＯＧが供給された改質器２４の触媒の回復状態を検出し、触媒が未回復状態の場合は改質器２４

の反応を促進するように運転条件を変更する。

[0077] 上記燃料電池システム１００および燃料電池システム１００の運転方法によれば、改質器２４の改質性能の低下要因が炭素析出に起因する場合、改質器２４への酸化剤ガスＯＧの供給によって、改質器２４の改質性能を回復させることができる。一方、改質器２４の改質性能の低下要因が炭素析出以外の場合は、触媒が未回復状態であることを検出し、改質器２４の反応を促進するように運転条件を変更することによって、燃料電池システム１００を停止せずに運転を継続することができる。このように、上記燃料電池システム１００および燃料電池システムの運転方法によれば、様々な改質器２４の改質性能の低下要因に対応することができる。また、上記燃料電池システム１００および燃料電池システムの運転方法によれば、改質性能の低下要因を特定することもできる。

[0078] また、運転条件変更手段は、劣化回復検出手段からの検出信号に基づいて、改質器２４を加熱する加熱部を有する。加熱部によって、改質器２４を加熱することによって、触媒を活性化させて改質性能を向上させることができる。なお、本実施形態では、加熱部は、排気燃焼器４１および排気制御弁４２によって構成される。

[0079] また、劣化回復検出手段は、改質器２４の入口温度と出口温度との温度差ΔＴに基づいて触媒の回復状態を検出する温度センサ２５を有する。改質器２４の入口温度と出口温度と差を検知することで、改質器２４における反応の進行度合いの変化、すなわち改質性能の状態を検知できる。

[0080] ＜第２実施形態＞

次に、図６および図７を参照して、本発明の第２実施形態に係る燃料電池システム２００およびその運転方法について説明する。

[0081] 図６は、第２実施形態に係る燃料電池システム２００を示す概略構成図である。図６に示すように、第２実施形態に係る燃料電池システム２００は、燃料電池スタック１０の出力を検出する出力センサ５４をさらに有する点で前述した第１実施形態と異なる。出力センサ５４は、「劣化回復検出手段」

に相当する。なお、前述した第１実施形態と同様の構成については、同一の符号を付してその説明を省略する。

[0082] 出力センサ５４は、燃料電池スタック１０から出力される電気出力Ｐを検出する。ここで、燃料電池スタック１０の出力は、燃料電池スタック１０に供給される改質ガスＲＧの組成に依存する。また、改質ガスＲＧの組成は、改質器２４の改質性能に依存する。したがって、燃料電池スタック１０の電気出力Ｐを検出することによって、改質ガスＲＧの組成の悪化による燃料電池スタック１０の出力低下を抑制することができる。

[0083] 図７は、第２実施形態に係る燃料電池システムの運転手順を示すフローチャートである。前述した第１実施形態では、改質器２４の劣化回復を検出する際に、改質器２４の入出口温度差ΔＴの値を基に改質性能の状態を判断していたのに対し、第２実施形態では、燃料電池スタック１０の電気出力Ｐを基に改質性能の状態を判断する点で異なる。図７に示す燃料電池システム２００の運転手順のステップＳ２０１、Ｓ２０２、Ｓ２０６、Ｓ２０８以外は、図２に示す前述した第１実施形態と同様のため、同一の符号を付してその説明を省略する。

[0084] まず、制御部５０は、出力センサ５４の検出信号から、燃料電池スタック１０の電気出力Ｐを示す検出値を取得する（ステップＳ２０１）。

[0085] 次に、制御部５０は、出力センサ５４の検出信号に基づいて、電気出力Ｐが予め定めた閾値Ｐ１以下であるか否かを判断する（ステップＳ２０２）。

[0086] 制御部５０は、電気出力Ｐが予め定めた閾値Ｐ１を越えている場合には、改質器２４の改質性能が低下していないと判断する（ステップＳ２０２、ＮＯ）。この場合、Ｓ２０１の処理に戻る。

[0087] 一方、制御部５０は、電気出力Ｐが予め定めた閾値Ｐ１以下の場合には、改質器２４の改質性能が低下したと判断する（ステップＳ２０２、ＹＥＳ）。

[0088] 改質器２４の改質性能が低下したと判断した場合、制御部５０は、前述した第１実施形態と同様に、劣化回復処理を実行する（ステップＳ１０３～Ｓ

１０５）。

[0089] 次に、制御部５０は、出力センサ５４の検出信号に基づいて、電気出力Ｐが予め定めた閾値Ｐ２以下になったか否かを判断する（ステップＳ２０６）。

[0090] 制御部５０は、電気出力Ｐが予め定めた閾値Ｐ２を越えている場合には、劣化回復処理によって触媒の劣化が回復し、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上したと判断し（ステップＳ２０６、ＮＯ）、操作を終了する。この場合、改質器２４の性能低下の要因は、炭素析出（コーキング）による触媒の劣化であったと判断される。

[0091] 一方、制御部５０は、電気出力Ｐが予め定めた閾値Ｐ２以下の場合には、劣化回復処理によっても触媒が未回復状態であり、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上していないと判断する（ステップＳ２０６、ＹＥＳ）。この場合、改質器２４の性能低下の要因は、炭素析出以外の他の要因によるものと判断される。

[0092] 改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上していないと判断した場合、制御部５０は、前述した第１実施形態と同様に、排気燃焼器４１からバイパス流路３２ｂへ流入する排気ガスＥＧの流量を減少させて改質器２４を加熱する（ステップＳ１０７）。

[0093] 次に、制御部５０は、出力センサ５４の検出信号に基づいて、電気出力Ｐが予め定めた閾値Ｐ３以上になったか否かを判断する（ステップＳ２０８）。

[0094] 制御部５０は、電気出力Ｐが予め定めた閾値Ｐ３よりも低い場合には、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上していないと判断する（ステップＳ２０８、ＮＯ）。この場合、ステップＳ１０７の処理へ戻り、制御部５０は、排気制御弁４２を制御して、排気燃焼器４１からバイパス流路３２ｂへ流入する排気ガスＥＧの流量を減少させる操作を繰り返す。その後、電気出力Ｐが予め定めた閾値Ｐ３以上（ステップＳ２０８、ＹＥＳ）となるまで排気ガスＥＧの流量を減少させる操作を繰り返す。なお、バイパス

流路３２ｂへ流入する排気ガスＥＧの流量が０となった場合には、ステップＳ１０７を実行せずに操作を終了する。

[0095] 制御部５０は、電気出力Ｐが予め定めた閾値Ｐ３以上になると、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上したと判断し（ステップＳ２０８、ＹＥＳ）、操作を終了する。

[0096] 予め設定する電気出力Ｐの閾値Ｐ１、Ｐ２、Ｐ３は、Ｐ１≧Ｐ３≧Ｐ２とする。ステップＳ２０２の最初の劣化回復検出の判断は、最も厳しい条件として検出の感度を上げるため、Ｐ１は最も大きい値に設定することが好ましい。また、ステップＳ２０６の２回目の劣化回復検出の判断は、ステップＳ２０８の３回目の劣化回復検出の判断よりも条件を緩く、Ｐ３＞Ｐ２に設定しておくことが好ましい。これは、前述した第１実施形態と同様の理由によるものである。なお、Ｐ１、Ｐ２、Ｐ３は、同一の値を用いてもよい。

[0097] 以上説明したように、本実施形態に係る燃料電池システム２００の劣化回復検出手段は、燃料電池スタック１０の出力に基づいて触媒の回復状態を検出する出力センサ５４を有する。燃料電池スタック１０の電気出力Ｐを検出することによって、改質ガスＲＧの組成の悪化による燃料電池スタック１０の出力低下を抑制することができる。

[0098] ＜第３実施形態＞

次に、図８および図９を参照して、本発明の第３実施形態に係る燃料電池システム３００およびその運転方法について説明する。

[0099] 図８は、第３実施形態に係る燃料電池システム３００を示す概略構成図である。

[0100] 第３実施形態に係る燃料電池システム３００は、改質器２４を加熱する「加熱部」として加熱ヒータ２６を有する点で前述した第１実施形態と異なる。また、排気ガスＥＧのバイパス流路３２ｂは設けられていない点でも前述した第１実施形態と異なる。加熱ヒータ２６は、「運転条件変更手段」に相当する。なお、前述した第１実施形態と同様の構成については、同一の符号を付してその説明を省略する。

[0101] 加熱ヒータ２６は、改質器２４を加熱する電気ヒータや温風ヒータ等によって構成される。加熱ヒータ２６の発熱量は、制御部５０により制御される。

[0102] 図９は、第３実施形態に係る燃料電池システム３００の運転手順を示すフローチャートである。図９に示す燃料電池システム３００の運転手順のステップＳ３０７以外は、図２に示す前述した第１実施形態と同様のため、同一の符号を付してその説明を省略する。

[0103] ステップＳ３０７では、制御部５０は、加熱ヒータ２６の発熱量が大きくなるように制御して、改質器２４を加熱する。これにより、前述した第１実施形態のように排気制御弁４２を制御して排気ガスＥＧの流量を調整する方法に比べて、より簡単な構成で改質器２４を加熱することができる。

[0104] ＜第４実施形態＞

次に、図１０および図１１を参照して、本発明の第４実施形態に係る燃料電池システムの運転方法について説明する。

[0105] 第４実施形態に係る燃料電池システムは、図１に示す第１実施形態に係る燃料電池システム１００を用いる。図１を参照して、第４実施形態に係る燃料電池システムにおいて、流量調整部２２は、「運転条件変更手段」に相当する。制御部５０は、流量調整部２２を制御して、蒸発器２３へ供給される水含有燃料ＭＷの流量を減少させて、改質器２４へ供給される混合ガスＭＧの流量Ｑを減少させることによって改質器２４の反応を促進するように運転条件を変更している。

[0106] 図１０は、第４実施形態に係る燃料電池システムの運転手順を示すフローチャートである。図１０に示す燃料電池システムの運転手順のステップＳ４０７～Ｓ４１１以外は、図２に示す前述した第１実施形態と同様のため、同一の符号を付してその説明を省略する。

[0107] 図１１は、改質器２４へ供給される混合ガスＭＧの単位時間当たりの流量（以下、「燃料流量Ｑ」と称する。）を変えた場合の改質器２４の改質性能と運転温度との関係を示すグラフである。改質器２４の触媒は、改質器２４

における燃料流量Ｑが高いほど改質性能が低下する傾向がある。これは、触媒の表面への混合ガスＭＧの接触時間が減少することによって、改質反応が進みにくくなるためである。一方で、燃料流量Ｑを減らすと、触媒の表面への混合ガスＭＧの接触時間が長くなり、改質器２４の反応が促進されて改質性能が向上する。したがって、図１１に示すように、燃料流量Ｑを減らすことによって、通常の運転温度$Ｔ_{N}$において運転温度を変えずに改質器２４の改質性能を目標改質性能もしくはそれ以上の性能まで向上させることができる。

[0108] 本実施形態では、上記性質に着目して、ステップＳ１０３～Ｓ１０５の劣化回復処理によって改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上していないと判断した場合（ステップＳ１０６、ＹＥＳ）、流量調整部２２を制御して、改質器２４へ供給される混合ガスＭＧの流量Ｑを減少させる（ステップＳ４０７）。これにより、触媒の表面への混合ガスＭＧの接触時間を増加させて、改質器２４の反応を促進し、改質器２４の改質性能を向上させる。

[0109] 次に、制御部５０は、改質器２４の入出口温度差ΔＴが予め定めた閾値Ｔ４以上になったか否かを判断し、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上したか否かを確認する（ステップＳ４０８）。

[0110] 改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上していないと判断した場合（ステップＳ４０８、ＮＯ）、制御部５０は、燃料流量Ｑが最低流量Ｑ１以上か否かを判断する（ステップＳ４０９）。燃料流量Ｑが極端に低下すると、燃料電池スタック１０の発電に必要な改質ガスＲＧを得られなくなる。このため、「最低流量Ｑ１」は、燃料電池スタック１０の発電性能を担保できる燃料流量に予め設定しておく。

[0111] 燃料流量Ｑが最低流量Ｑ１以上の場合には、ステップＳ４０７の処理へ戻り、制御部５０は、流量調整部２２を制御して、改質器２４へ供給する水含有燃料ＭＷの流量Ｑを減少させる操作を繰り返す（ステップＳ４０７）。その後、改質器２４の入出口温度差ΔＴが閾値Ｔ４以上の場合には、改質器２

４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上したと判断し（ステップＳ４０８、ＹＥＳ）、操作を終了する。

[0112] 一方、燃料流量Ｑが最低流量Ｑ１を下回る場合（ステップＳ４０９、ＮＯ）は、改質器２４の運転温度を上昇させる（ステップＳ４１０）。改質器２４の運転温度を上昇させる方法としては、前述した第１実施形態のように排気燃焼器４１からバイパス流路３２ｂへ流入する排気ガスＥＧの流量を減少させる方法を用いてもよいし、加熱ヒータ２６を用いて改質器２４を直接的に加熱する方法を用いてもよい。燃料電池システムのエネルギー効率を向上させる観点からは、バイパス流路３２ｂへ流入する排気ガスＥＧの流量を減少させる方法によって排気ガスＥＧの熱量を利用して改質器２４を加熱することが好ましい。

[0113] 次に、制御部５０は、改質器２４の入出口温度差ΔＴが予め定めた閾値Ｔ５以上になったか否かを判断する（ステップＳ４１１）。改質器２４の入出口温度差ΔＴが予め定めた閾値Ｔ５以上になった場合（ステップＳ４１１、ＹＥＳ）は、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上したと判断し、操作を終了する。

[0114] 一方、改質器２４の入出口温度差ΔＴが予め定めた閾値Ｔ５を下回る場合（ステップＳ４１１、ＮＯ）は、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上していないと判断し、ステップＳ４１０の処理へ戻り、制御部５０は、改質器２４の運転温度を上昇させる操作を繰り返す。その後、改質器２４の入出口温度差ΔＴが閾値Ｔ５以上となった場合には、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上したと判断し（ステップＳ４１１、ＹＥＳ）、操作を終了する。

[0115] なお、本実施形態では、酸化剤ガスＯＧの供給による劣化回復処理によって改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上していないと判断した場合（ステップＳ１０６、ＹＥＳ）、改質器２４の運転温度を上昇させる操作（ステップＳ４１０）よりも燃料流量Ｑを減らす操作（ステップＳ４０７）を優先的に実施する。改質器２４の運転温度を上昇させる操作は、排

気ガスＥＧの熱量や加熱ヒータの電気エネルギー等のエネルギーが必要になるため、燃料電池システム１００全体としてはエネルギー損失となる。したがって、エネルギー効率の観点から、改質器２４の運転温度を上昇させる操作を実施しなくても改質器２４の反応を促進できるように、燃料流量Ｑを減らす操作を優先的に実施している。

[0116] ここで、改質器２４の入出口温度差ΔＴの閾値Ｔ１、Ｔ２、Ｔ４、Ｔ５は、必要量の改質ガスＲＧを燃料電池スタック１０に供給できる改質性能を維持する程度の値に予め設定しておく。本実施形態では、閾値Ｔ１、Ｔ２、Ｔ４、Ｔ５の大小関係は、Ｔ１≧Ｔ５≧Ｔ４≧Ｔ２とする。前述した第１実施形態と同様に、ステップＳ１０２の最初の劣化回復検出の判断は、最も厳しい条件として検出の感度を上げるため、Ｔ１は最も大きい値に設定することが好ましい。ステップＳ１０６の２回目の劣化回復検出の判断は、ステップＳ４０８の３回目の劣化回復検出の判断よりも条件を緩く、Ｔ４＞Ｔ２に設定しておくことが好ましい。これは、ステップＳ４０８の３回目の判断時は、改質器２４の反応を促進するように燃料流量Ｑを減らした（ステップＳ４０７）後のため、吸熱反応がより進行することによって出口温度が低下し、ステップＳ１０６の２回目の判断時に比べて入出口温度差ΔＴが大きくなるためである。また、ステップＳＳ４０８の３回目の劣化回復検出の判断の閾値Ｔ４は、ステップＳ４１１の４回目の劣化回復検出の判断の閾値Ｔ５よりも条件を緩く、Ｔ５＞Ｔ４に設定しておくことが好ましい。これは、ステップＳ４１１の４回目の判断時は、改質器２４の反応をさらに促進するように改質器２４の運転温度を上昇させた（ステップＳ４１０）後のため、吸熱反応がより進行することによって出口温度が低下し、ステップＳ４０８の３回目の判断時に比べて入出口温度差ΔＴが大きくなるためである。

[0117] 以上説明したように、本実施形態に係る燃料電池システムの運転条件変更手段は、劣化回復検出手段からの検出信号に基づいて、改質器２４に供給される混合ガスＭＧ（燃料）の流量Ｑを低減する流量調整部２２を有する。燃料流量Ｑを減らすことによって、触媒の表面への混合ガスＭＧの接触時間が

長くなるため、改質器２４の改質性能を向上させることができる。

[0118] ＜第５実施形態＞

次に、図１２～図１４を参照して、本発明の第５実施形態に係る燃料電池システム５００およびその運転方法について説明する。

[0119] 図１２は、第５実施形態に係る燃料電池システム５００を示す概略構成図である。図１３は、第５実施形態に係る燃料電池システムの運転手順を示すフローチャートである。図１４は、改質器２４の運転温度と改質ガスの水素濃度との関係を示すグラフである。

[0120] 第５実施形態に係る燃料電池システム５００は、改質ガスＲＧの水素濃度を検知する濃度センサ２７をさらに有する点で前述した第１実施形態と異なる。第５実施形態に係る燃料電池システム５００において、濃度センサ２７は、「劣化回復検出手段」に相当する。なお、前述した第１実施形態と同様の構成については、同一の符号を付してその説明を省略する。

[0121] 濃度センサ２７は、改質器２４と燃料電池スタック１０との間、すなわち改質器２４の下流かつ燃料電池スタック１０の上流に配置される。

[0122] 前述したようにエタノール改質反応は複数の化学反応（式（２）～（６）を参照）から成り立っており、各反応式の反応速度に基づいて、改質ガスＲＧの組成が決まる。改質ガスＲＧ中には種々のガスが含まれるが、本実施形態では濃度センサ２７は、水素濃度を検知する。なお、濃度センサ２７が検知する成分は、改質ガスＲＧ中に含まれるガスである限りにおいて水素に限定されず、例えば、一酸化炭素やメタンでもよい。感度を向上させる観点からは、改質器２４の改質性能の低下により濃度が変動しやすい成分を選択することが好ましい。水素の他に濃度が変動しやすい成分としては、例えば、一酸化炭素が挙げられる。

[0123] 図１３は、第５実施形態に係る燃料電池システム５００の運転手順を示すフローチャートである。前述した第１実施形態では、改質器２４の劣化回復を検出する際に、改質器２４の入出口温度差ΔＴの値を基に改質性能の状態を判断していたのに対し、第５実施形態では、改質ガスＲＧ中の水素濃度C_H

$_2$を基に改質性能の状態を判断する点で異なる。図１３に示す燃料電池システムの運転手順のステップＳ５０１、Ｓ５０２、Ｓ５０６、Ｓ５０８以外は、図２に示す前述した第１実施形態と同様のため、同一の符号を付してその説明を省略する。

[0124] まず、制御部５０は、濃度センサ２７の検出信号から、改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}を示す検出値を取得する（ステップＳ５０１）。

[0125] 次に、制御部５０は、改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}が予め定めた閾値C_{H2}１以下であるか否かを判断する（ステップＳ５０２）。

[0126] 制御部５０は、改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}が予め定めた閾値C_{H2}１を越えている場合には、改質器２４の改質性能が低下していないと判断する（ステップＳ５０２、ＮＯ）。この場合、Ｓ５０１の処理に戻る。

[0127] 一方、制御部５０は、改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}が予め定めた閾値C_{H2}１以下の場合には、改質器２４の改質性能が低下したと判断する（ステップＳ５０２、ＹＥＳ）。

[0128] 改質器２４の改質性能が低下したと判断した場合、制御部５０は、前述した第１実施形態と同様に、劣化回復処理を実行する（ステップＳ１０３～Ｓ１０５）。

[0129] 次に、制御部５０は、改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}が予め定めた閾値C_{H2}２以下になったか否かを判断する（ステップＳ５０６）。

[0130] 制御部５０は、改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}が予め定めた閾値C_{H2}２を越えている場合には、劣化回復処理によって触媒の劣化が回復し、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上したと判断し（ステップＳ５０６、ＮＯ）、操作を終了する。この場合、改質器２４の性能低下の要因は、炭素析出（コーキング）による触媒の劣化であったと判断される。

[0131] 一方、制御部５０は、改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}が予め定めた閾値C_{H2}２以下の場合には、劣化回復処理によっても触媒が未回復状態であり、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上していないと判断する（ステップＳ５０６、ＹＥＳ）。この場合、改質器２４の性能低下の要因は、

炭素析出以外の他の要因によるものと判断される。

[0132] 改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上していないと判断した場合、制御部５０は、前述した第１実施形態と同様に、排気燃焼器４１からバイパス流路３２ｂへ流入する排気ガスＥＧの流量を減少させて改質器２４を加熱する（ステップＳ１０７）。

[0133] 図１４は、改質器２４の運転温度と改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}との関係を示すグラフである。水素濃度C_{H2}は、運転温度が上昇するとともに増大する傾向がある。図１４に示すように改質器２４の改質性能が何らかの要因で低下した場合、通常の運転温度T_Nから上昇させて運転温度T_Hとする。これにより、触媒が活性化し、改質器２４の改質性能を目標改質性能もしくはそれ以上の性能まで向上させることができる。その結果、改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}を目標水素濃度もしくはそれ以上の濃度まで向上させることができる。

[0134] 再び図１３を参照して、制御部５０は、改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}が予め定めた閾値$C_{H2}3$以上になったか否かを判断する（ステップＳ５０８）。

[0135] 制御部５０は、改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}が予め定めた閾値$C_{H2}3$よりも低い場合には、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上していないと判断する（ステップＳ５０８、ＮＯ）。ステップＳ１０７の処理へ戻り、制御部５０は、排気制御弁４２を制御して、排気燃焼器４１からバイパス流路３２ｂへ流入する排気ガスＥＧの流量を減少させる操作を繰り返す。その後、改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}が予め定めた閾値$C_{H2}3$以上（ステップＳ５０８、ＹＥＳ）となるまで排気ガスＥＧの流量を減少させる操作を繰り返す。なお、バイパス流路３２ｂへ流入する排気ガスＥＧの流量が０となった場合には、ステップＳ１０７を実行せずに操作を終了する。

[0136] 制御部５０は、改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}が予め定めた閾値$C_{H2}3$以上になると、改質器２４の改質性能が通常運転に必要な程度まで向上したと判断し（ステップＳ５０８、ＹＥＳ）、操作を終了する。

[0137] 予め設定する改質ガスＲＧ中の水素濃度C_{H2}の閾値$C_{H2}1$、$C_{H2}2$、$C_{H2}3$は、$C_{H2}1 \geqq C_{H2}3 \geqq C_{H2}2$とする。ステップＳ５０２の最初の劣化回復検出の判断は、最も厳しい条件として検出の感度を上げるため、$C_{H2}1$は最も大きい値に設定することが好ましい。また、ステップＳ５０６の２回目の劣化回復検出の判断は、ステップＳ５０８の３回目の劣化回復検出の判断よりも条件を緩く、$C_{H2}3 > C_{H2}2$に設定しておくことが好ましい。これは、前述した第１実施形態と同様の理由によるものである。なお、$C_{H2}1$、$C_{H2}2$、$C_{H2}3$は、同一の値を用いてもよい。

[0138] 以上説明したように、本実施形態に係る燃料電池システム５００の劣化回復検出手段は、改質器２４によって改質された改質ガスＲＧの組成に基づいて触媒の回復状態を検出する濃度センサ２７を有する。改質ガスＲＧの組成を直接的に検出することによって、改質器２４の改質性能の低下を確実に検知することができる。これにより、改質ガスＲＧの組成の悪化による燃料電池スタック１０の出力低下を抑制することができる。

[0139] 以上、実施形態を通じて本発明に係る燃料電池システムおよび燃料電池システムの運転方法を説明したが、本発明は実施形態において説明した内容のみに限定されることはなく、特許請求の範囲の記載に基づいて適宜変更することが可能である。

[0140] 例えば、劣化回復検出手段は、改質器の入出口温度差を検出する温度センサ、燃料電池スタックの出力を検出する出力センサまたは改質ガスの組成を検出する濃度センサによって構成される例について説明したが、触媒の回復状態を検出できる限りにおいて特に限定されず、上記以外の構成を用いてもよいし、上記の複数の構成を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0141] また、運転条件変更手段は、改質器を加熱する加熱部または改質器に供給される燃料の流量を低減する流量調整部によって構成される例について説明したが、改質器の反応を促進するように運転条件を変更できる限りにおいて特に限定されず、上記以外の構成を用いてもよいし、上記の複数の構成を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0142] また、第１実施形態の燃料電池システムの運転方法において、バイパス流路３２ｂへ流入する排気ガスＥＧの流量が０となった場合に、加熱ヒータを用いて改質器をさらに加熱してもよいし、燃料流量を減らす操作を実施してもよい。

[0143] また、第４実施形態の燃料電池システムの運転方法において、運転条件変更手段は、改質器の運転温度を上昇させる操作よりも燃料流量を減らす操作を優先的に実施するとしたが、これに限定されずに、燃料流量を減らす操作よりも改質器の運転温度を上昇させる操作を優先的に実施してもよいし、燃料流量を減らす操作と改質器の運転温度を上昇させる操作を同時に実施してもよい。

[0144] また、燃料および水を混合した水含有燃料を用いて改質ガスを生成する形態に限定されず、燃料用タンクと貯水用タンクをそれぞれ個別に設けてもよい。この場合、燃料タンクおよび貯水タンクから蒸発器への供給量をそれぞれ調整することによって混合ガスの組成を容易に調整することができる。

[0145] また、前述した実施形態では、燃料電池スタックは、固体酸化物形燃料電池（ＳＯＦＣ）に適用されるとして説明したが、これに限定されず、例えば、固体高分子膜形燃料電池（ＰＥＭＦＣ：Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ Ｍｅｍｂｒａｎｅ Ｆｕｅｌ Ｃｅｌｌ）、リン酸形燃料電池（ＰＡＦＣ：Ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ Ａｃｉｄ Ｆｕｅｌ Ｃｅｌｌ）または溶融炭酸塩形燃料電池（ＭＣＦＣ：Ｍｏｌｔｅｎ Ｃａｒｂｏｎａｔｅ Ｆｕｅｌ Ｃｅｌｌ）に適用してもよい。

符号の説明

[0146] １０ 燃料電池スタック、

２１ 燃料タンク、

２２ 流量調整部、

２３ 蒸発器、

２４ 改質器、

２５ 温度センサ（劣化回復検出手段）、

２５ａ　入口温度センサ、

２５ｂ　出口温度センサ、

２６　加熱ヒータ（運転条件変更手段）、

２７　濃度センサ（劣化回復検出手段）、

３１　酸化剤供給部（劣化回復手段）、

３２　熱交換器、

３２ａ　メイン流路、

３２ｂ　バイパス流路、

４１　排気燃焼器（運転条件変更手段）、

４２　排気制御弁（運転条件変更手段）、

４３　酸化剤ガス制御弁、

５０　制御部、

５４　出力センサ（劣化回復検出手段）、

１００、２００、３００、５００　燃料電池システム、

ＭＷ　水含有燃料（燃料）、

ＭＧ　混合ガス、

ＲＧ　改質ガス、

ＯＧ　酸化剤ガス、

ＥＧ　排気ガス。

請求の範囲

[請求項1] 燃料を触媒を備えた改質器で改質して燃料電池スタックに供給して発電する燃料電池システムにおいて、

前記改質器に酸化剤ガスを供給して前記改質器の触媒の劣化を回復する劣化回復手段と、

前記劣化回復手段による前記触媒の回復状態を検出する劣化回復検出手段と、

前記触媒が未回復状態であることを示す前記劣化回復検出手段からの検出信号に基づいて、前記改質器の反応を促進するように運転条件を変更する運転条件変更手段と、を有する、燃料電池システム。

[請求項2] 前記運転条件変更手段は、前記劣化回復検出手段からの前記検出信号に基づいて、前記改質器を加熱する加熱部を有する、請求項１に記載の燃料電池システム。

[請求項3] 前記運転条件変更手段は、前記劣化回復検出手段からの前記検出信号に基づいて、前記改質器に供給される前記燃料の流量を低減する流量調整部を有する、請求項１または請求項２に記載の燃料電池システム。

[請求項4] 前記劣化回復検出手段は、前記改質器の入口温度と出口温度との差に基づいて前記触媒の回復状態を検出する温度センサを有する、請求項１～３のいずれか一項に記載の燃料電池システム。

[請求項5] 前記劣化回復検出手段は、前記燃料電池スタックの出力に基づいて前記触媒の回復状態を検出する出力センサを有する、請求項１～４のいずれか一項に記載の燃料電池システム。

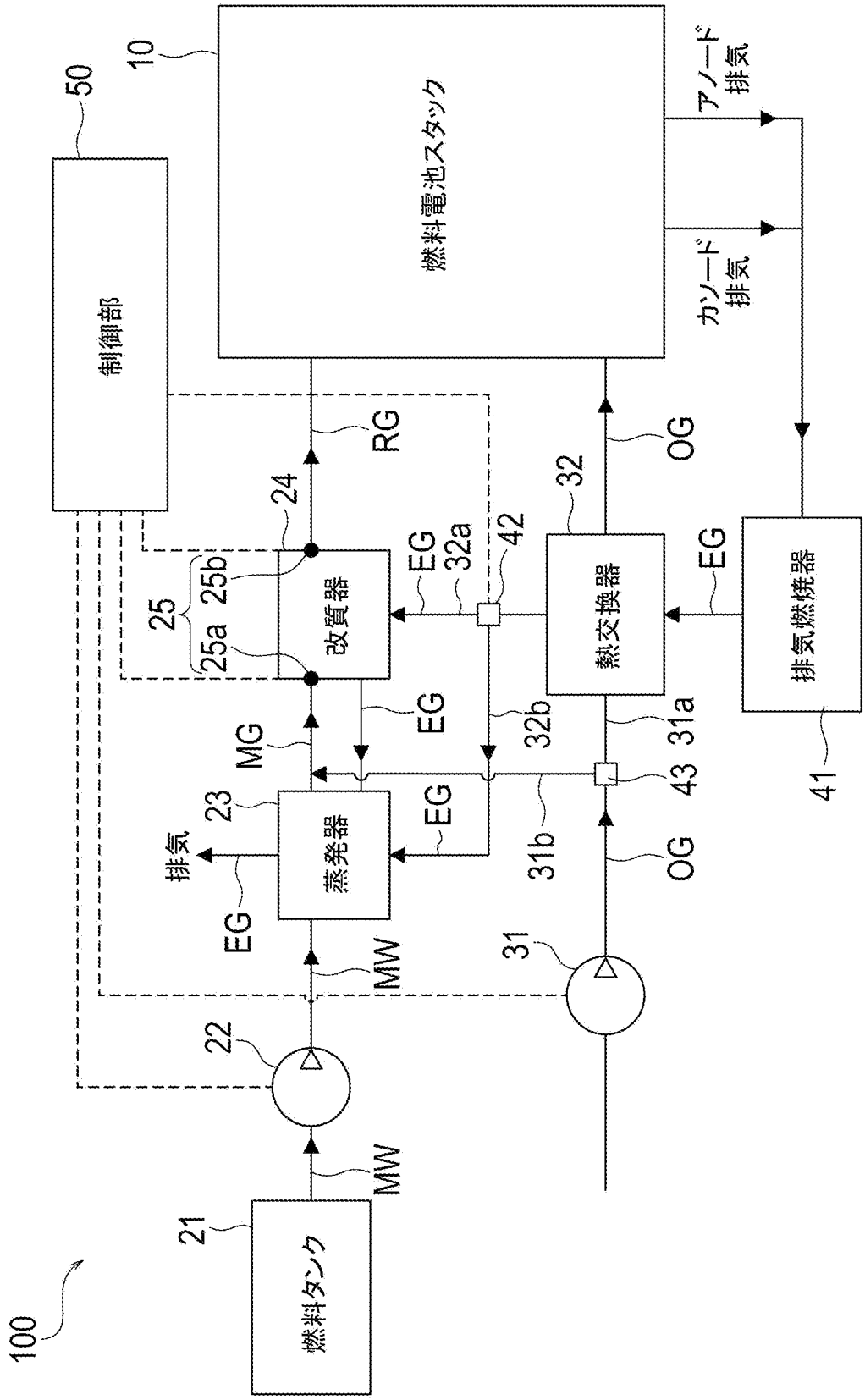
[請求項6] 前記劣化回復検出手段は、前記改質器によって改質された改質ガスの組成に基づいて前記触媒の回復状態を検出する濃度センサを有する、請求項１～５のいずれか一項に記載の燃料電池システム。

[請求項7] 燃料を改質する改質器の触媒の劣化が検出された場合に、前記改質器に酸化剤ガスを供給し、

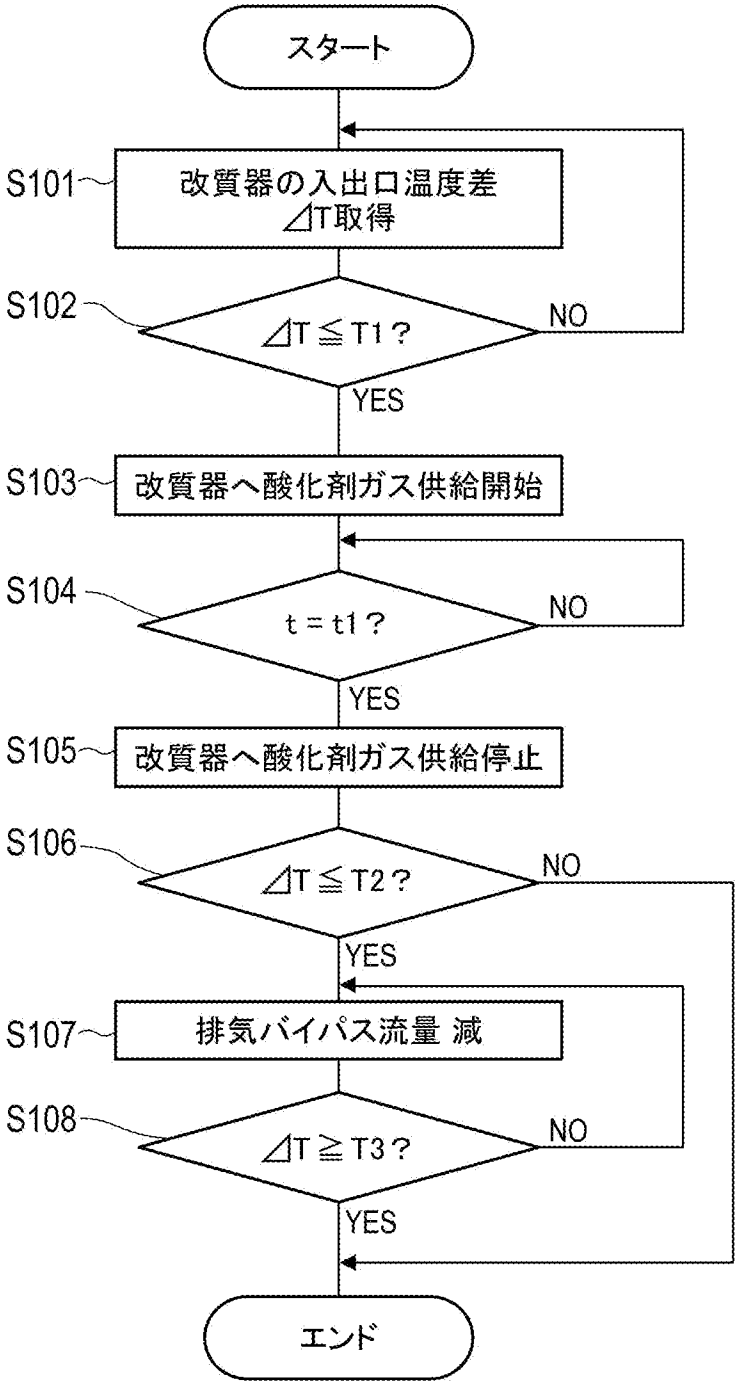
前記酸化剤ガスが供給された前記改質器の前記触媒の回復状態を検出し、

前記触媒が未回復状態の場合は前記改質器の反応を促進するように運転条件を変更する、燃料電池システムの運転方法。

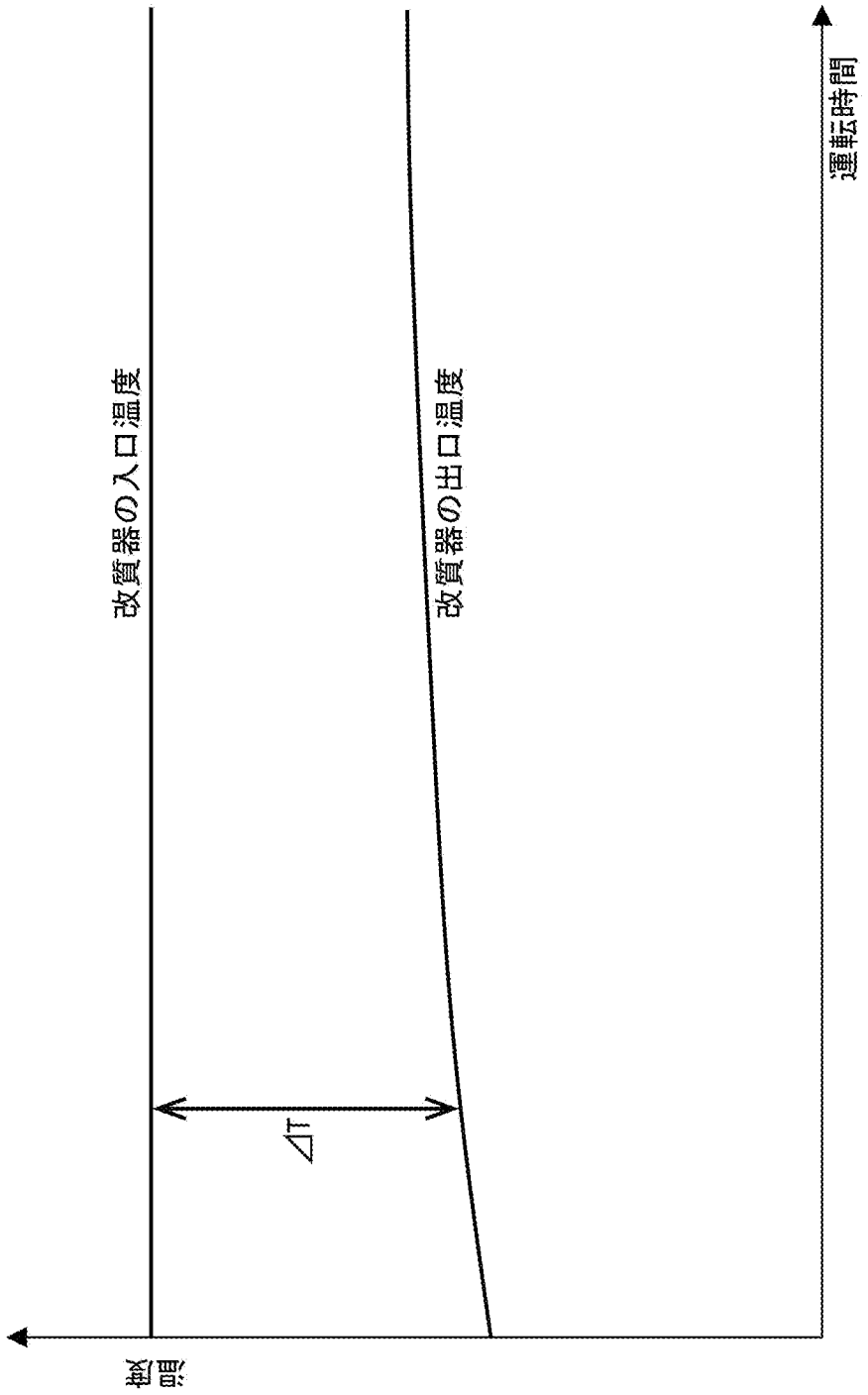
[図1]


100
燃料タンク
21
22
MW
MW
蒸発器
23
排気
EG
EG
31
OG
31b
改質器
25
25a
25b
24
RG
MG
EG
EG
32a
42
32b
43
熱交換器
32
OG
31a
EG
排気燃焼器
41
燃料電池スタック
10
アノード
排気
カソード
排気
制御部
50

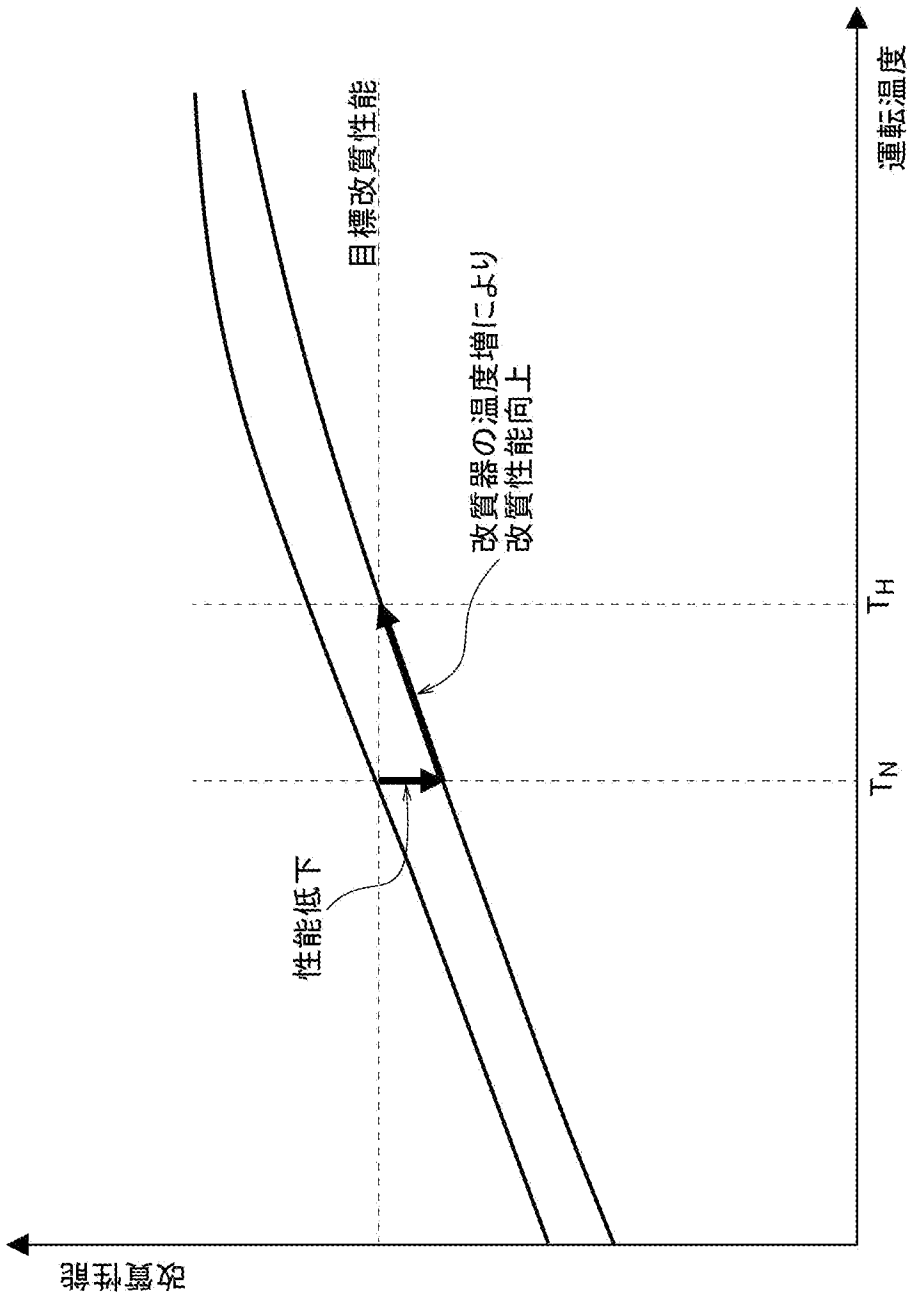
[図2]


スタート
S101
改質器の入出口温度差
⊿T取得
S102
⊿T≦T1？
NO
YES
S103
改質器へ酸化剤ガス供給開始
S104
t＝t1？
NO
YES
S105
改質器へ酸化剤ガス供給停止
S106
⊿T≦T2？
NO
YES
S107
排気バイパス流量 減
S108
⊿T≧T3？
NO
YES
エンド

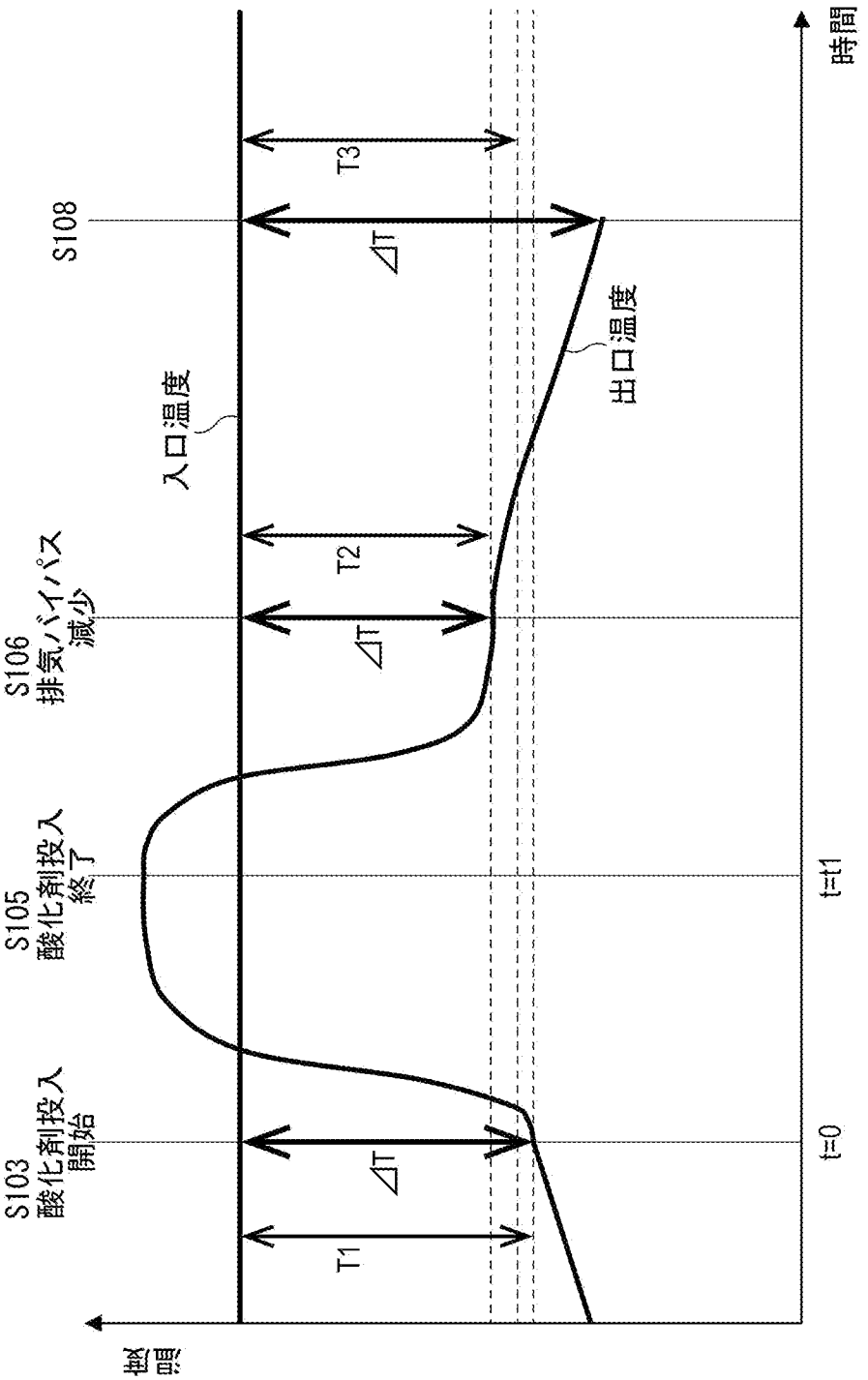
[図3]



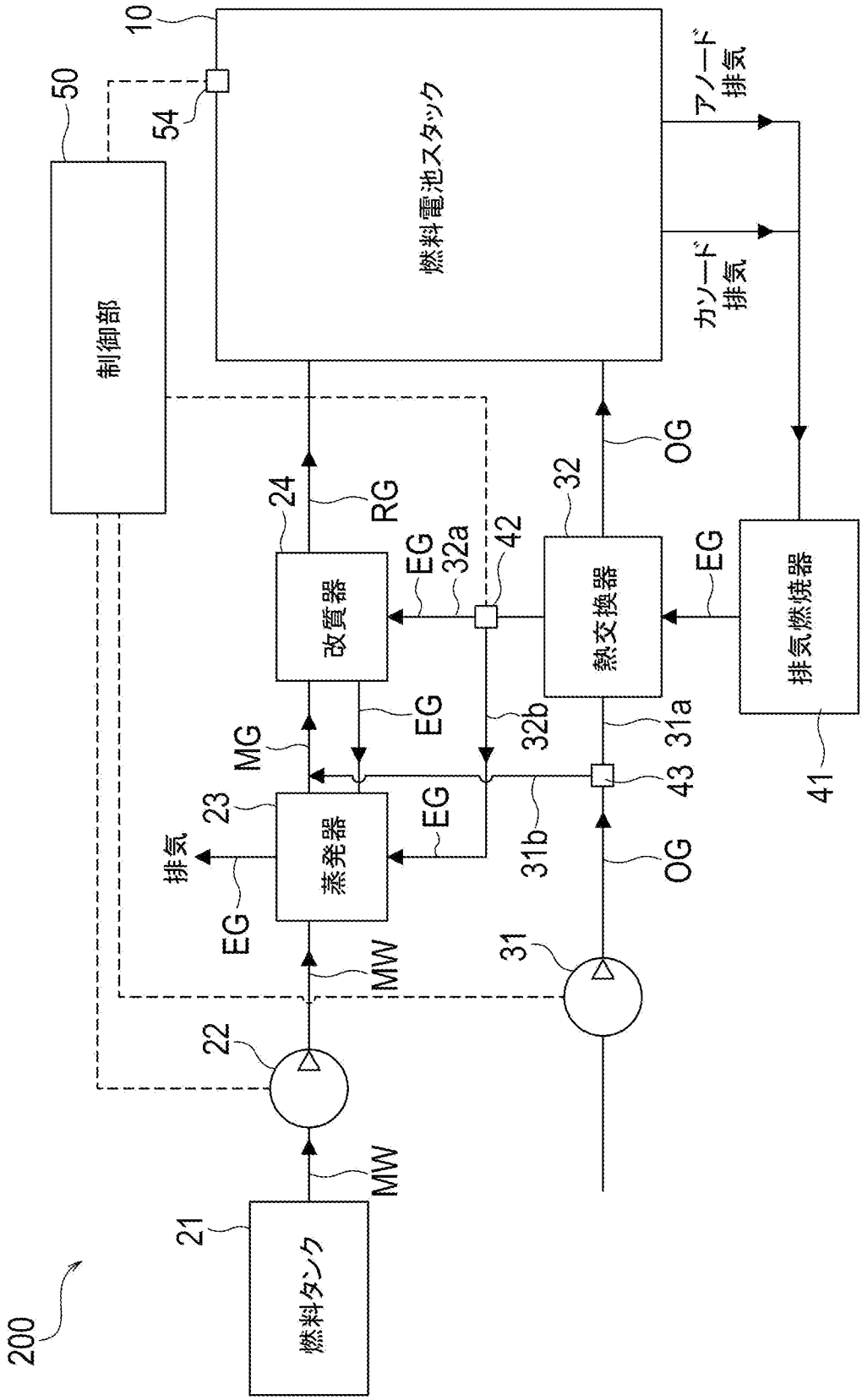
[図4]



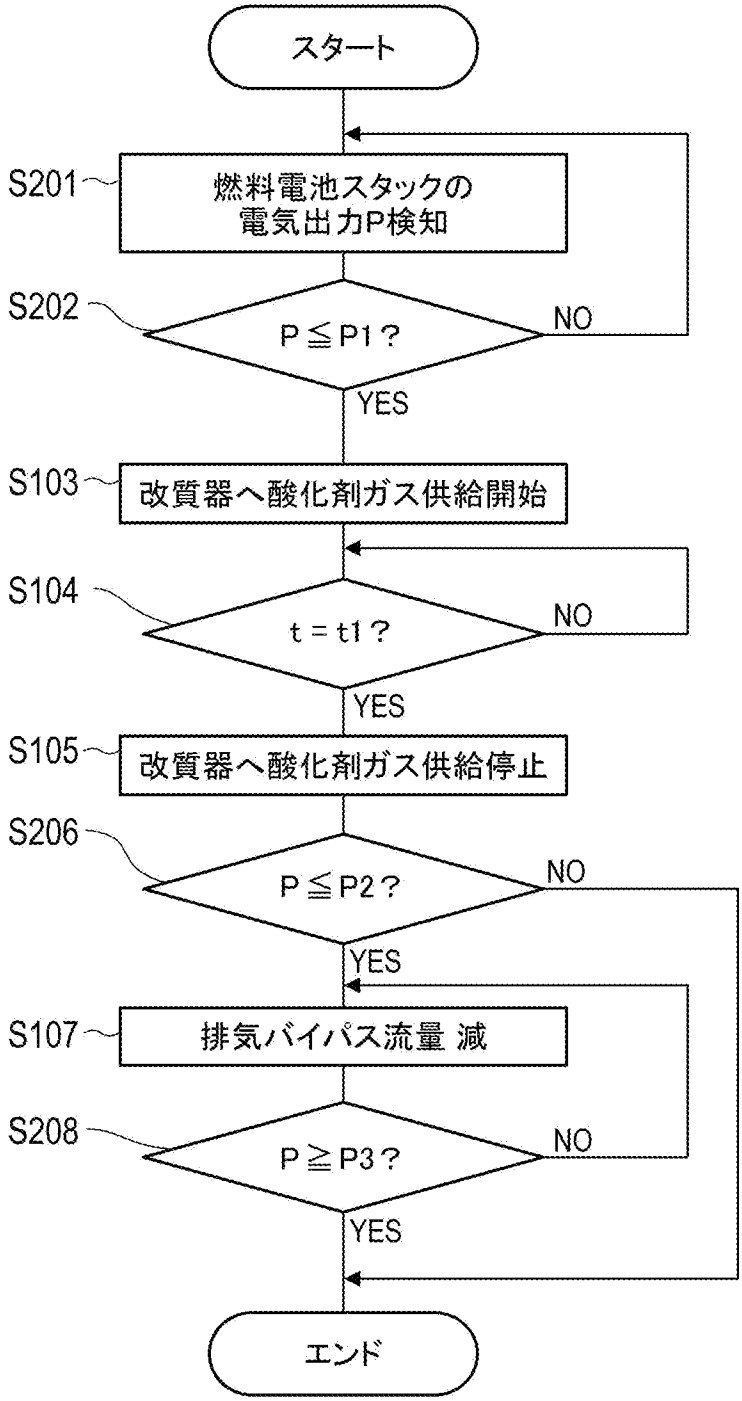
[図5]


温度
時間
t=0
t=t1
S103
酸化剤投入
開始
S105
酸化剤投入
終了
S106
排気バイパス
減少
S108
入口温度
出口温度
T1
T2
T3
⊿T
⊿T
⊿T

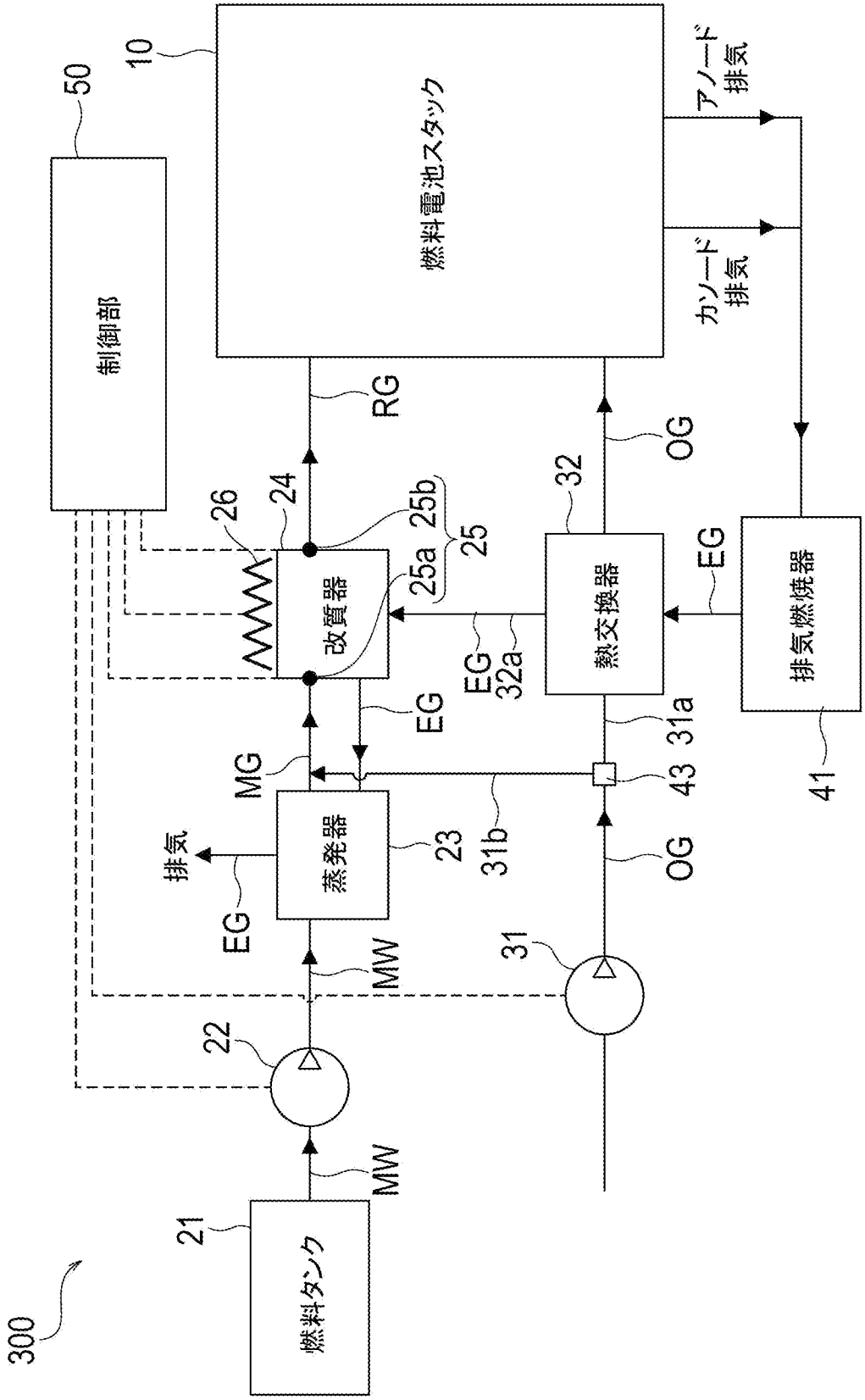
[図6]


10
50
54
燃料電池スタック
アノード排気
カソード排気
制御部
24
RG
32
OG
EG
32a
42
改質器
熱交換器
排気燃焼器
MG
32b
31a
43
41
23
排気
蒸発器
31b
31
MW
22
21
燃料タンク
200

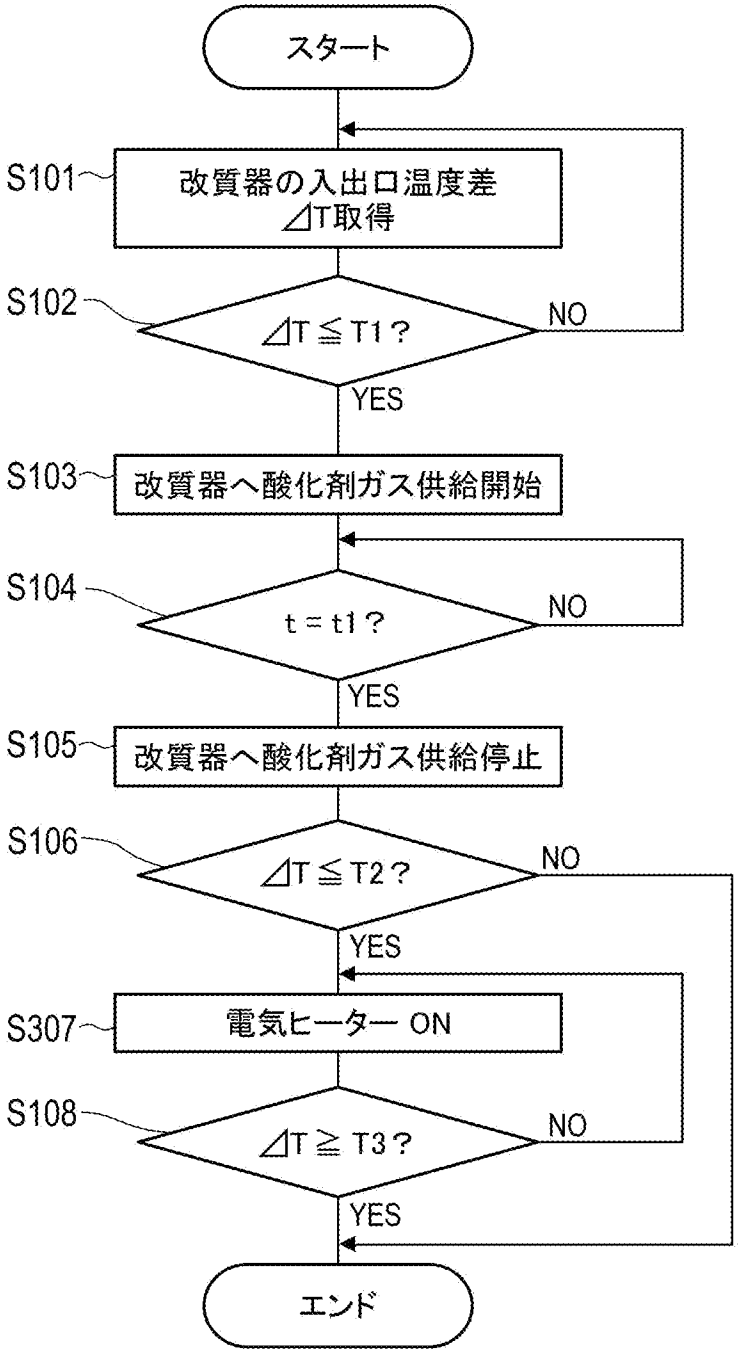
[図7]


スタート
S201
燃料電池スタックの
電気出力P検知
S202
P≦P1？
NO
YES
S103
改質器へ酸化剤ガス供給開始
S104
t = t1？
NO
YES
S105
改質器へ酸化剤ガス供給停止
S206
P≦P2？
NO
YES
S107
排気バイパス流量 減
S208
P≧P3？
NO
YES
エンド

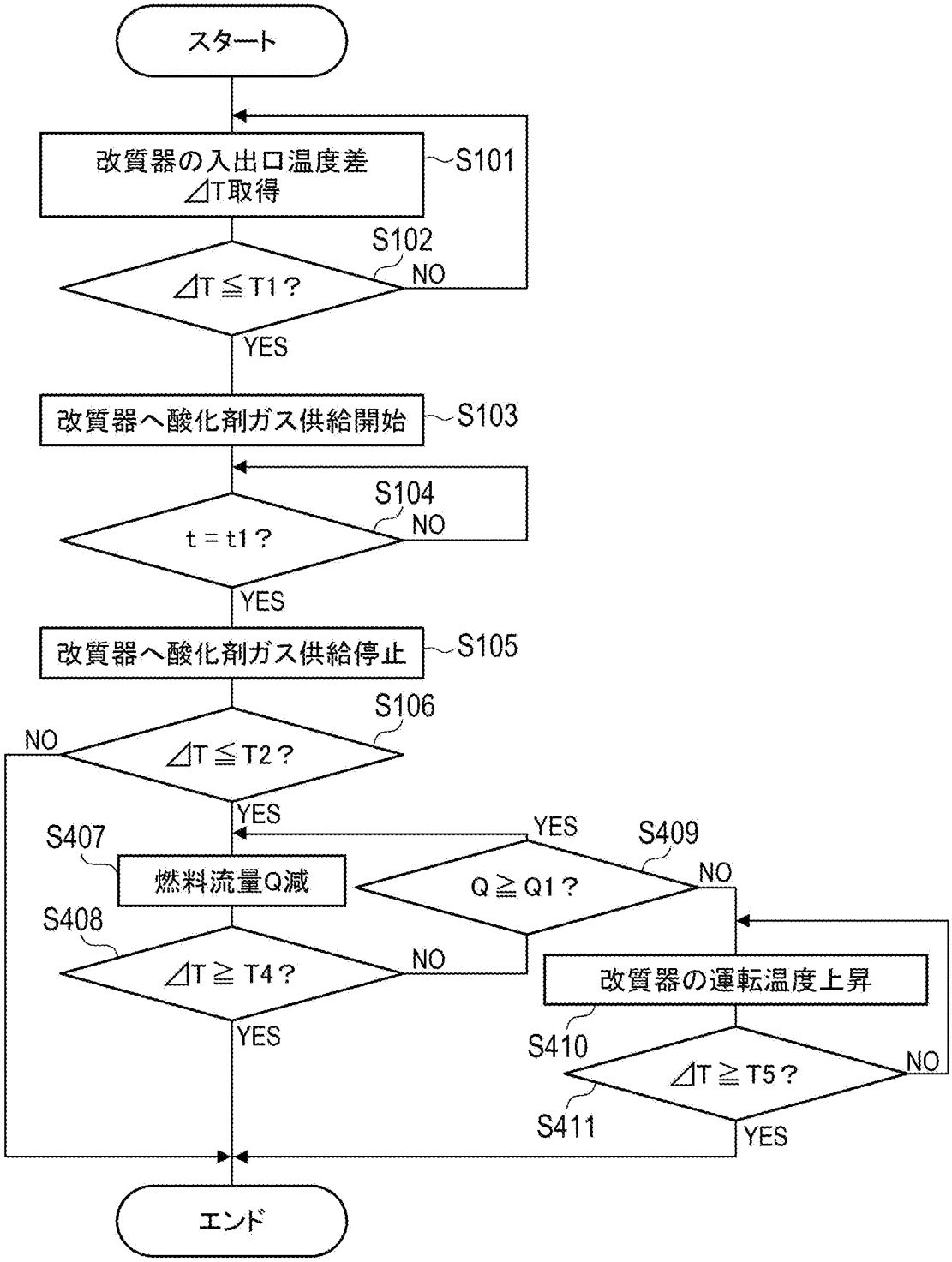
[図8]


300
燃料タンク
21
MW
22
MW
蒸発器
23
EG
排気
MG
EG
改質器
24
26
25
25a
25b
RG
燃料電池スタック
10
制御部
50
アノード排気
カソード排気
OG
32
熱交換器
EG
32a
31a
43
31b
OG
31
排気燃焼器
41
EG

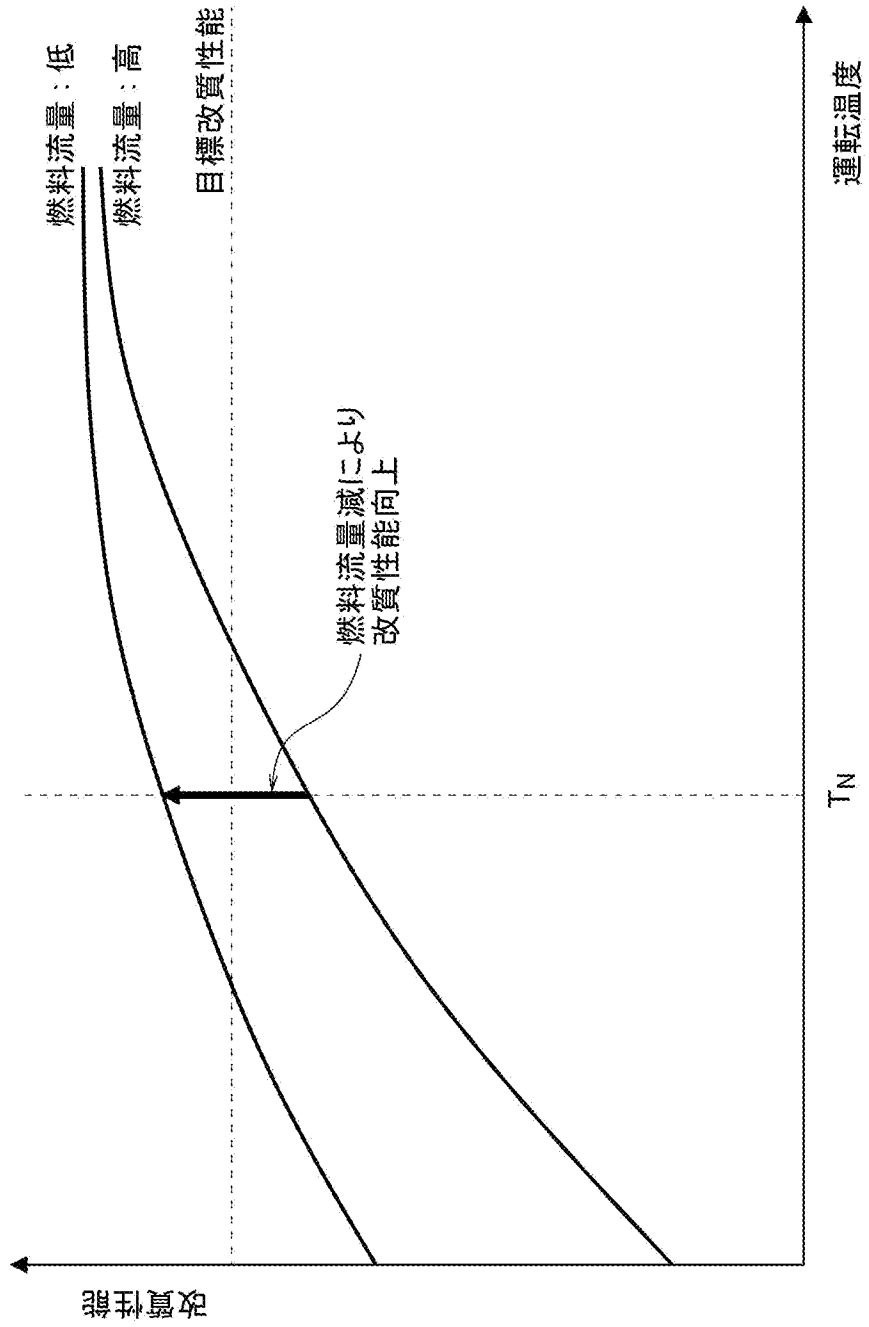
[図9]


スタート
S101
改質器の入出口温度差
⊿T取得
S102
⊿T ≦ T1？
NO
YES
S103
改質器へ酸化剤ガス供給開始
S104
t = t1？
NO
YES
S105
改質器へ酸化剤ガス供給停止
S106
⊿T ≦ T2？
NO
YES
S307
電気ヒーター ON
S108
⊿T ≧ T3？
NO
YES
エンド

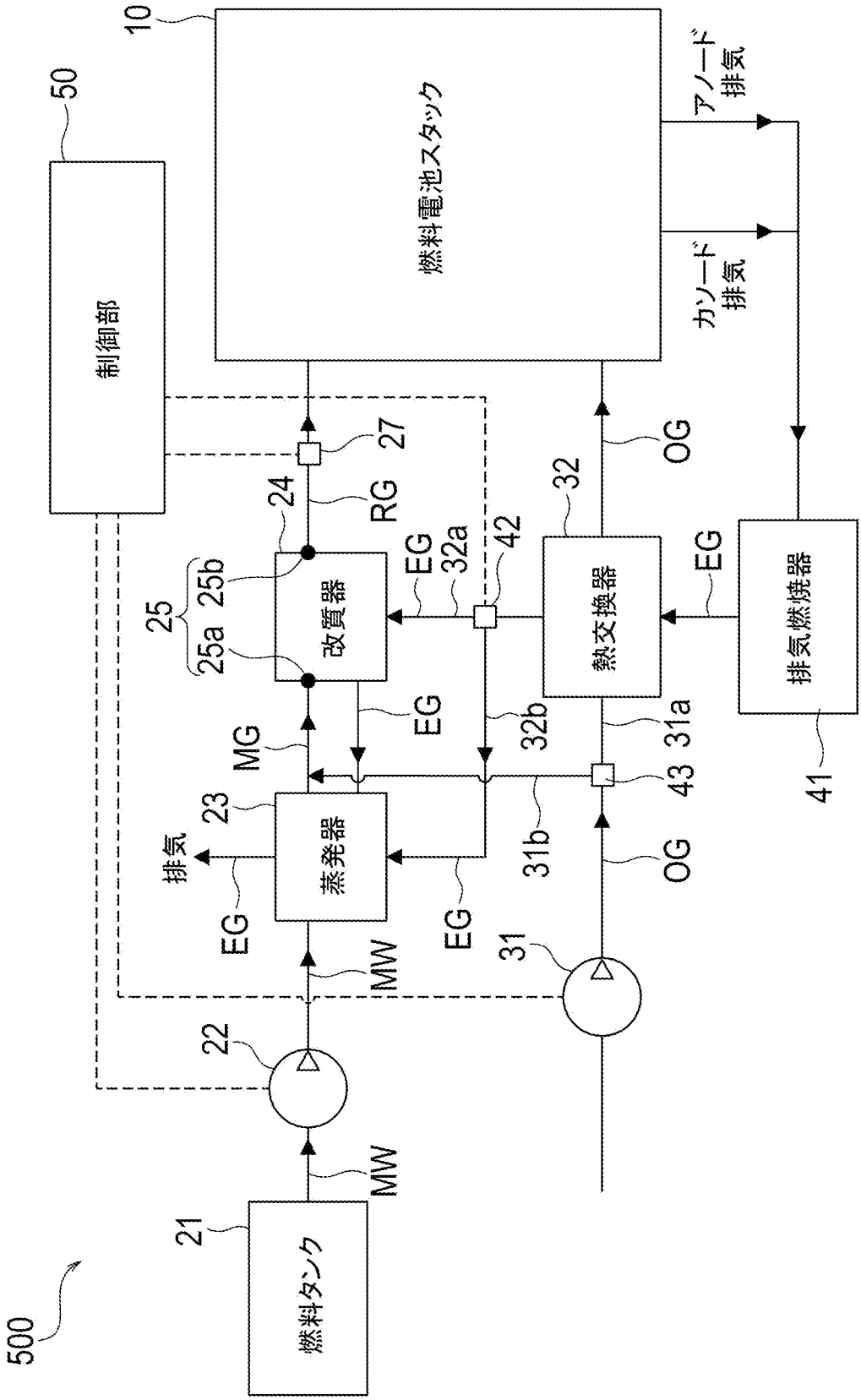
[図10]


スタート
改質器の入出口温度差
⊿T取得
S101
S102
⊿T≦T1？
NO
YES
改質器へ酸化剤ガス供給開始
S103
S104
t = t1？
NO
YES
改質器へ酸化剤ガス供給停止
S105
S106
NO
⊿T≦T2？
YES
S407
燃料流量Q減
YES
S409
Q≧Q1？
NO
S408
⊿T≧T4？
NO
YES
改質器の運転温度上昇
S410
⊿T≧T5？
NO
S411
YES
エンド

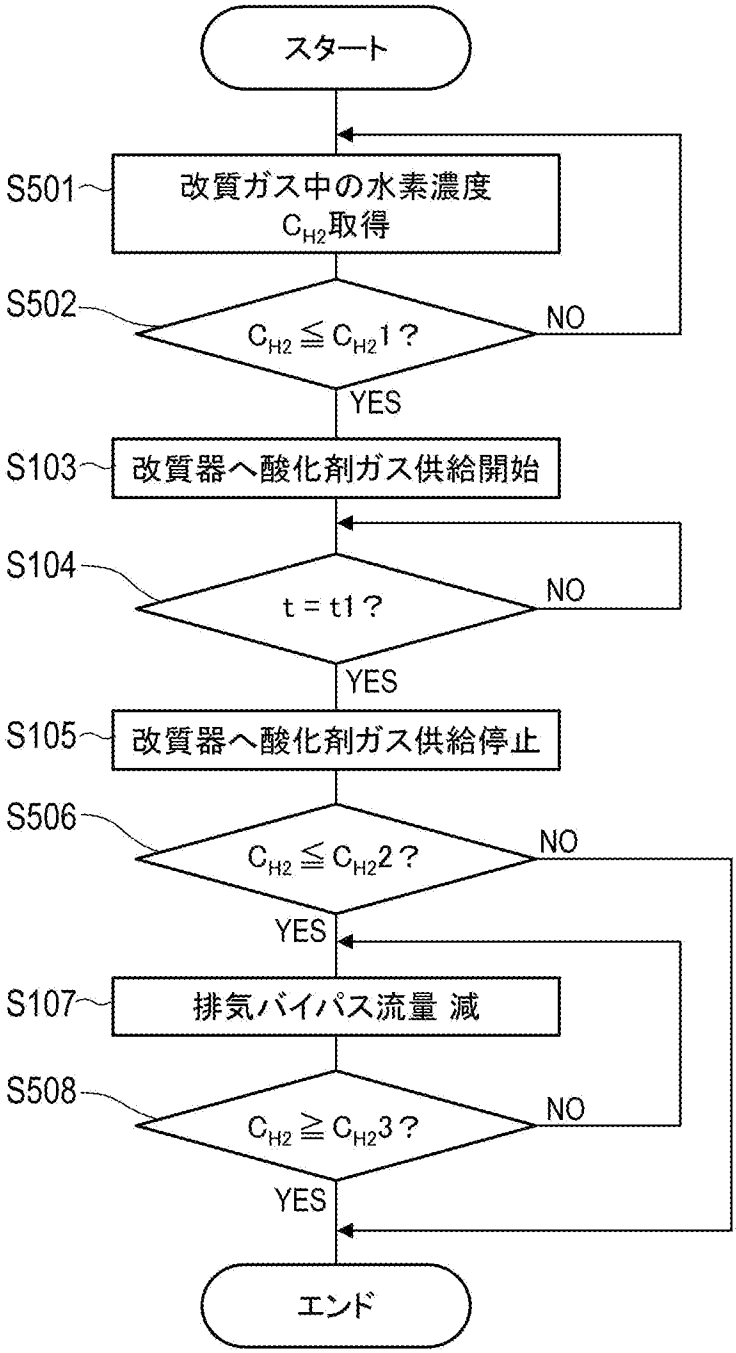
[図11]



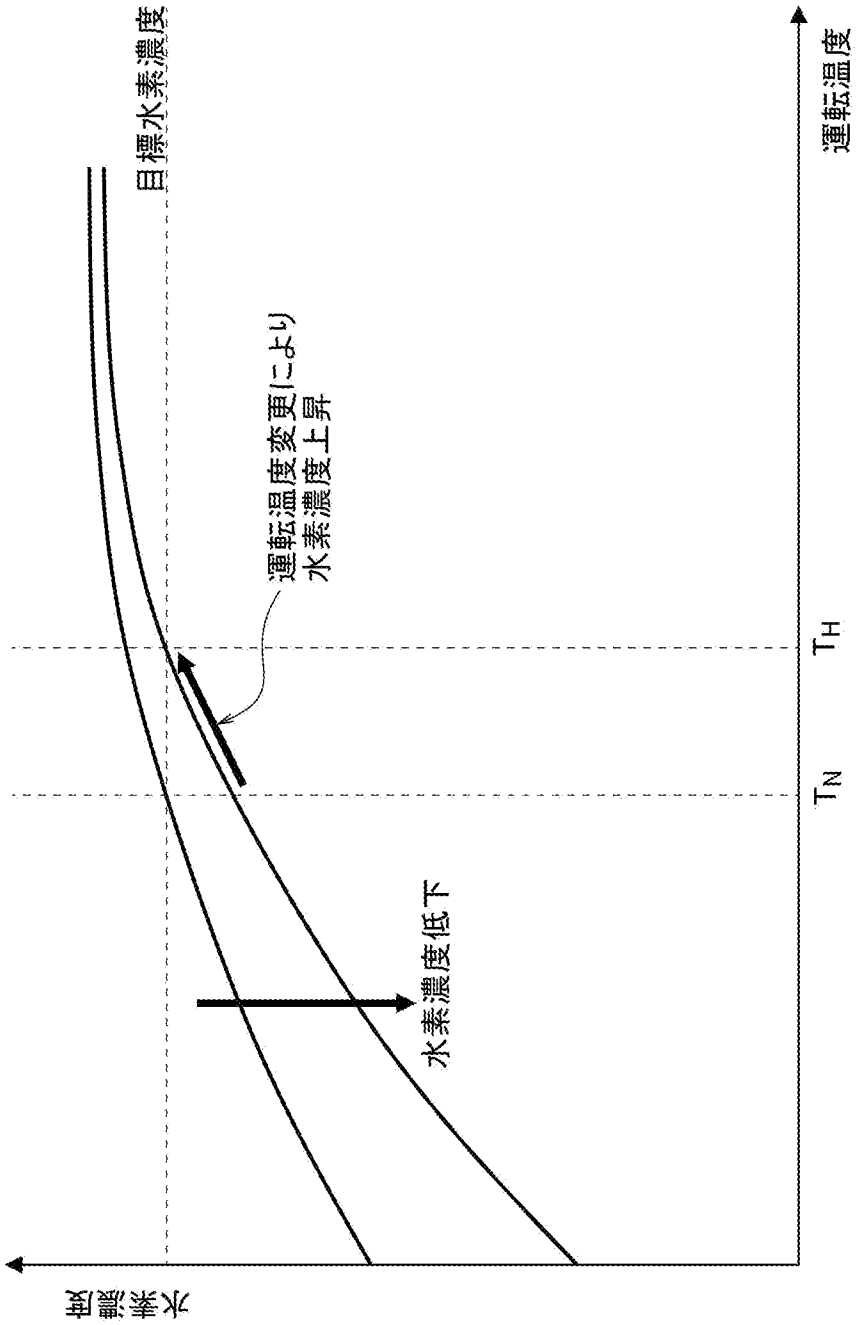
[図12]


500
燃料タンク
21
22
MW
MW
蒸発器
23
排気
EG
EG
EG
MG
改質器
25
25a
25b
24
RG
27
制御部
50
燃料電池スタック
10
アノード
排気
カソード
排気
OG
32
熱交換器
EG
32a
42
EG
32b
31a
43
31b
OG
31
排気燃焼器
41

[図13]


スタート
S501
改質ガス中の水素濃度
C_{H2}取得
S502
$C_{H2} \leqq C_{H2}1$？
NO
YES
S103
改質器へ酸化剤ガス供給開始
S104
t = t1？
NO
YES
S105
改質器へ酸化剤ガス供給停止
S506
$C_{H2} \leqq C_{H2}2$？
NO
YES
S107
排気バイパス流量 減
S508
$C_{H2} \geqq C_{H2}3$？
NO
YES
エンド

[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/039012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M8/0606(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)i, H01M8/12(2016.01)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)
Int.Cl. H01M8/0606, H01M8/10, H01M8/12

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2016-192334 A (DENSO CORP.) 10 November 2016, paragraphs [0008]-[0015], [0100]-[0109], all drawings (Family: none)	1-7
Y	JP 2006-315921 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 24 November 2006, paragraphs [0012]-[0036] (Family: none)	1-7
Y	JP 2012-38689 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 23 February 2012, paragraph [0027] (Family: none)	1-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
18 December 2018 (18.12.2018)	25 December 2018 (25.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/039012

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 2005-340075 A (KYOCERA CORP.) 08 December 2005, paragraphs [0014], [0053]-[0054] (Family: none)	3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３９０１２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M8/0606(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)i, H01M8/12(2016.01)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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M8/0606, H01M8/10, H01M8/12

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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 2016-192334 A（株式会社デンソー）2016.11.10, 段落０００８－００１５，０１００－０１０９，全図（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2006-315921 A（トヨタ自動車株式会社）2006.11.24, 段落００１２－００３６（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2012-38689 A（日本特殊陶業株式会社）2012.02.23, 段落００２７（ファミリーなし）	1-7

☑　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	国際調査報告の発送日
１８．１２．２０１８	２５．１２．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　３Ｈ　３９２７
橋本　敏行
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３１６

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 2005-340075 A（京セラ株式会社）2005.12.08, 段落００１４，００５３－００５４（ファミリーなし）	3