

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年3月12日 (12.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/031444 A1

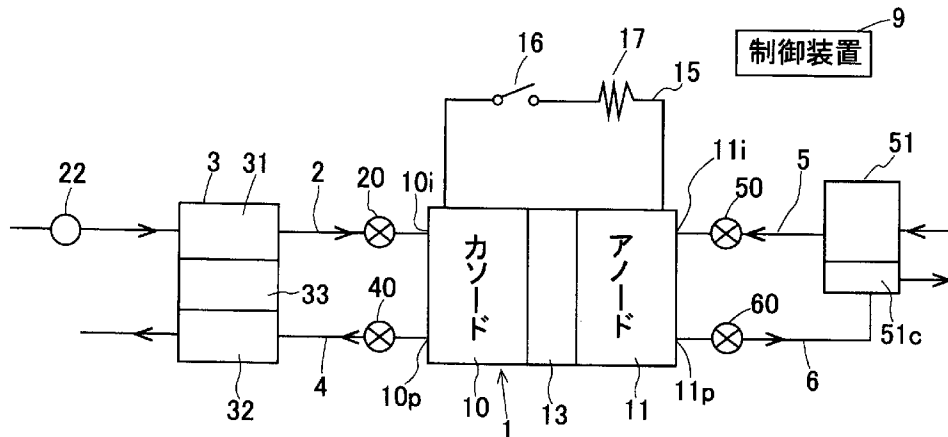
- (51) 国際特許分類: *H01M 8/04* (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01) [CN/JP]; 〒4488650 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/065304
- (22) 国際出願日: 2008年8月27日 (27.08.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2007-228262 2007年9月3日 (03.09.2007) JP
- (74) 代理人: 大川 宏 (OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (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, 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (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,
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 謝剛 (XIE, Gang)

[続葉有]

(54) Title: FUEL CELL OPERATION METHOD

(54) 発明の名称: 燃料電池の運転方法

[図1]



9 CONTROL DEVICE
 10 CATHODE
 11 ANODE

(57) Abstract: Provided is a fuel cell operation method which can suppress an abrupt increase of an electrode potential of a fuel cell cathode so as to suppress degradation of the cathode, which in turn increases the service life of the fuel cell. A concentration reduction operation is performed as follows. In a start operation, concentration of oxygen introduced to the cathode of the fuel cell is set to be lower than the concentration of oxygen introduced to the cathode during a stationary operation, so as to suppress increase of the electrode potential of the cathode.

(57) 要約: 燃料電池のカソードの電極電位の急激な上昇を抑えることができ、カソードの劣化を抑制でき、燃料電池の長寿命化に有利な燃料電池の運転方法を提供する。起動運転に

[続葉有]



WO 2009/031444 A1



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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

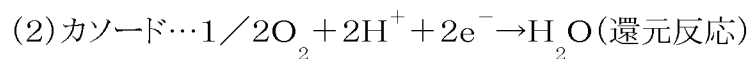
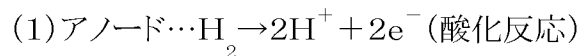
燃料電池の運転方法

技術分野

[0001] 本発明は燃料電池の起動運転の後で定常運転を実施する運転方法に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池は、電気化学的な発電反応により電気エネルギーを取り出すものである。燃料電池は、酸素を含むカソード流体が供給されるカソードと、水素を含むアノード流体が供給されるアノードと、カソードおよびアノードで挟持された電解質膜とを備える。燃料電池のアノードおよびカソードにおける発電反応は次の(1)(2)のようである。



このように発電反応では、アノードにおいて水素の電気化学的な酸化反応で発生した電子(e^-)がカソードに移行し、カソードにおいて還元反応が発生する。このような発電反応が発電時に進行する。

[0003] 上記した燃料電池を起動させる起動方法として、燃料電池と、燃料電池で発電された電力を消費する電力消費手段(放電抵抗)と、燃料電池の外部に設けられた外部負荷とを用い、燃料電池を外部負荷に接続するまでの段階で、燃料電池のアノードに改質ガスを導入しつつカソードに空気を導入し、改質ガスおよび空気のうちの一方の流量を徐々に増加させ、発電した電力を電力消費手段(放電抵抗)で放電させて消費させる技術が知られている(特許文献1)。

[0004] 起動運転が終了すると、燃料電池と外部負荷とを電氣的に接続し、外部負荷を作動させる。特許文献1に係る技術によれば、起動運転時において、燃料電池で発電した電力を電力消費手段(放電抵抗)で放電させて消費させることにしている。

また、燃料電池の起動方法として、主抵抗負荷の他に補助抵抗負荷(電気抵抗値は固定)を設け、燃料電池を起動運転させるとき、スイッチをオンして燃料電池と補助抵抗負荷とを電氣的に接続し、起動運転におけるセル電圧を補助抵抗負荷によって低下させる技術が知られている(特許文献2)。

特許文献1:特開平5-251101号公報

特許文献2:特表2005-515603号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記した特許文献1, 2に係る技術によれば、燃料電池の電気的エネルギーで作動させる外部負荷と燃料電池とを電氣的に接続する前の段階である起動運転において、燃料電池と電力消費手段や補助抵抗負荷とを電氣的に接続しており、燃料電池で発電した電気エネルギーを電力消費手段や補助抵抗負荷により放電させて消費させることにしている。

[0006] このような特許文献1, 2に係る技術によれば、外部負荷を作動させる定常運転ばかりか、定常運転前に実施される起動運転においても、燃料電池は上記した発電反応(1)(2)を進行させており、アノードの電子がカソードに移動している。かかる技術によれば、発電を開始した後、燃料電池が開放回路状態に長時間おかれることを回避している。

[0007] 上記した技術によれば、起動運転において燃料電池が開放回路状態に長時間おかれることを回避でき、カソードの劣化が抑制されても、カソードに空気(酸素)を積極的に導入することによるカソード電極電位の上昇速度が制御されていない。故に、起動運転においてカソード電極電位の上昇速度が非常に速くなっており、それによってカソードの構成材料が劣化してしまうおそれがある。また、起動運転においても、燃料電池と電力消費手段や補助抵抗負荷とを電氣的に接続しており、燃料電池で発電した電気エネルギーを電力消費手段や補助抵抗負荷により放電させて消費させることにしているため、燃料電池のアノード及びカソードでは発電反応が進行しており、アノードにおいて燃料が消費されるばかりか、燃料電池の発熱が大きくなる。従って燃料電池の使用期間が長期にわたると、燃料電池を構成する材料の発熱に起因する劣化が進行するおそれがある。

[0008] 更に、前述したように、起動運転においても燃料電池のアノードおよびカソードにおいて発電反応が進行しているため、アノードにおいて水素の酸化が進行しており、アノードに水素が十分に供給されていないと、アノードにおいて水素欠乏が発生するお

それがある。このようにアノードにおいて水素欠乏が発生する場合には、水素の代わりに、アノード構成材料が電気化学的に酸化反応するおそれがある。この場合、アノード構成材料(例えばカーボンブラック等のカーボン系導電物質、触媒)が酸化により劣化するおそれがある。

[0009] 本発明は上記した実情に鑑みてなされたものであり、起動運転において燃料電池のカソードの電極電位の急激な上昇を抑えることができ、カソードの劣化を抑制でき、更には、アノードの劣化も抑制するのに有利であり、燃料電池の長寿命化に有利な燃料電池の運転方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] (1)様相1に係る燃料電池の運転方法は、酸素を含むカソード流体が供給されるカソードと、水素を含むアノード流体が供給されるアノードと、前記カソードおよび前記アノードで挟持された電解質膜とを備える燃料電池を用い、前記燃料電池を起動させる起動運転を実施した後、前記燃料電池を定常運転させる燃料電池の運転方法であって、前記起動運転において、前記燃料電池の前記カソードと前記アノードとを開放回路状態に設定した状態で、前記燃料電池の前記カソード側の酸素濃度を、前記定常運転における前記カソード側の酸素濃度よりも低くして前記カソードの電極電位の上昇を抑える濃度低減操作を実施することを特徴とする。

[0011] ここで、燃料電池の外部の外部負荷とスタックのアノードおよびカソードとを接続しない開放回路状態(OCV:open circuit voltage)においては、カソードの平衡電極電位は、基本的には、カソード活物質である酸素の濃度(活量)に依存しており、電気化学におけるネルンストの式に基づく。一般的には、開放回路状態(OCV)におけるカソードの電極電位は、定常運転時におけるカソードの電極電位よりも高い。

[0012] 様相1によれば、起動運転において燃料電池を開放回路状態とすると共に濃度低減操作し、燃料電池のカソードに導入される酸素の濃度を、定常運転においてカソードに導入される酸素の濃度よりも少なくする。これにより起動運転においてカソードの電極電位が低めに維持される。従って、起動運転においてカソードの電極電位の急激な上昇が抑えられる。カソード構成材料の劣化は、カソードの電極電位の絶対値ばかりか、カソードの電極電位の上昇速度に依存すると考えられる。起動時におい

て、酸素濃度が低い状態のカソードに、発電運転に必要な酸素(空気)が多量に供給されると、カソードの電極電位は低い電位から急激に上昇してしまう。このようなカソード電極電位の急激な上昇はカソードの劣化を促進させるものと考えられる。

ここで、酸素はカソードにおける発電反応で使用されるカソード活物質である。水素はアノードにおける発電反応で使用されるアノード活物質である。

[0013] 本明細書において、定常運転とは、異常がない状態で、外部負荷を燃料電池の電気エネルギーで作動させるのに必要とされる運転を意味する。定常運転は起動運転を含まない。定常運転は、定格運転を上限とし、外部負荷の作動量に応じて消費される電気エネルギーの多少の変動を許容する運転である。ここで、定格は、指定された条件のもとで、製造者が連続運転を保証する使用上の出力の限界をいい、一般的には銘板やカタログに明記されている。従って定格運転は連続的に定常運転する発電出力の上限を出力させる運転である。なお本明細書における定常運転は、定格運転に置き換えることもできる。

[0014] 起動運転は、定常運転を移行する前に実施される始動運転である。本様相によれば、起動運転は、燃料電池のカソードとアノードとが電氣的に接続されていない開放回路状態(OCV状態)で実施される。この場合、カソードとアノードとが電氣的に接続されていないため、燃料電池のアノードおよびカソードでは電子(e^-)の移動が抑えられており、基本的には、上記した発電反応(1)(2)の進行が抑えられている。このため、起動運転における燃料電池の発熱が抑えられる。ひいては、燃料電池を構成する材料の発熱に起因する劣化が抑えられる。更に、前述したように燃料電池のアノードおよびカソードにおける発電反応の進行が抑えられており、起動運転においてアノードにおける水素の不必要な消費が抑えられる。これに伴い発熱に起因する劣化が抑えられる。

[0015] 更に本様相によれば、起動運転において燃料電池は開放回路状態に維持され、燃料電池のアノードおよびカソードにおいて発電反応が抑制されているため、アノードにおける水素の不必要な消費が抑えられており、起動運転時にアノードにおいて水素欠乏が発生するおそれが抑えられる。ここで、アノードにおいて水素欠乏が発生すると、水素の代わりに、アノード構成材料が電気化学的に酸化反応するおそれが

ある。この場合、アノード構成材料(例えばカーボン系導電物質、触媒)が酸化劣化するおそれがあり、好ましくない。

なお、起動運転においても燃料電池のアノードおよびカソードにおいて発電反応が進行している場合には、アノードにおいて水素の酸化が進行しており、アノードに水素が十分に供給されていないと、アノードにおいて水素欠乏が発生するおそれがある。この場合には、水素の代わりに、アノード構成材料(例えばカーボンブラック等のカーボン系導電物質、触媒)が電気化学的に酸化反応するおそれがある。なお本様相によれば、起動運転において燃料電池のアノードおよびカソードは電氣的に接続されておらず、燃料電池は開放回路状態に維持されており、発電反応を発生させないため、アノードに水素を導入しても良い。あるいは、不活性な窒素をアノードに導入しても良い。

[0016] (2)様相2に係る燃料電池の運転方法は、酸素を含むカソード流体が供給されるカソードと、水素を含むアノード流体が供給されるアノードと、カソードおよび前記アノードで挟持された電解質膜とを備える燃料電池を用い、燃料電池を起動させる起動運転を実施した後、燃料電池を定常運転させる燃料電池の運転方法であって、起動運転において、燃料電池の前記カソードに導入される酸素の単位時間あたりのモル数を、定常運転においてカソードに導入される酸素の単位時間あたりのモル数よりも少なくしてカソードの電極電位の上昇を抑える濃度低減操作を実施することを特徴とする。

[0017] 様相2によれば、起動運転において、燃料電池のカソードに導入される酸素の濃度(カソードに導入される単位時間あたりのモル数)を、定常運転においてカソードに導入される酸素の濃度(カソードに導入される単位時間あたりのモル数)よりも少なくする。これにより起動運転においてカソードの電極電位が低めに維持される。従って、起動運転においてカソードの電極電位の急激な上昇が抑えられる。カソード構成材料の劣化は、カソードの電極電位の絶対値ばかりか、カソードの電極電位の上昇速度に依存すると考えられる。起動時に酸素濃度が低いカソードに、発電運転に必要な酸素(空気)が供給されると、カソードの電極電位は低い電位から急激に上昇してしまう。このような急激なカソード電極電位の上昇はカソードの劣化を促進させるもの

と考えられる。

- [0018] 様相2によれば、起動運転において燃料電池は開放回路状態に維持されていることが好ましい。この場合、アノードおよびカソードで上記発電反応が抑制されるため、アノードにおける水素の不必要な消費が抑えられており、アノードにおいて水素欠乏が発生するおそれが抑えられる。ここで、アノードにおいて水素欠乏が発生すると、水素の代わりに、アノード構成材料が電気化学的に酸化反応し、発電反応を生成させるおそれがある。この場合、アノード構成材料(例えばカーボン系導電物質、触媒)が酸化劣化するおそれがあり、好ましくない。このような本様相によれば、起動運転において発電反応を発生させないため、アノードに水素を導入しても良い。あるいは、不活性な窒素をアノードに導入しても良い。
- [0019] (3)様相3に係る燃料電池の運転方法によれば、上記様相1, 2において、水素を含むアノード流体が燃料電池のアノードに導入された状態で、あるいは、水素を含むアノード流体が燃料電池のアノードに導入されつつ、濃度低減操作を実施することを特徴とする。この場合、水素を含むアノード流体が燃料電池のアノードに存在する状態で、起動運転が実施される。このため起動運転中ばかりか、起動運転直後の定常運転においても、燃料電池のアノードにおける水素(アノード活物質)の欠乏が良好に抑えられる。故に、燃料電池のアノードを構成しているアノード構成材料の酸化反応が抑制される。アノード構成材料としては、例えば、触媒担体等のカーボン系導電物質(例えば、カーボンブラック等の微小カーボン体)、アノード用の触媒があげられる。
- [0020] (4)様相4に係る燃料電池の運転方法によれば、酸素を含むカソード流体が供給されるカソードと、水素を含むアノード流体が供給されるアノードと、カソードおよびアノードで挟持された電解質膜とを備える燃料電池を用い、燃料電池を起動させる起動運転を実施した後、燃料電池を定常運転させる燃料電池の運転方法であって、起動運転において、電気抵抗値を可変にできる可変放電抵抗を燃料電池のカソードとアノードとの間に繋いだ状態で、燃料電池のカソードに導入される酸素の濃度を、定常運転においてカソードに導入される酸素の濃度よりも少なくしてカソードの電極電位の上昇を抑える濃度低減操作を実施することを特徴とする。ここで、導入される酸素

の単位時間あたりのモル数を少なくすれば、酸素の濃度を低減させることができる。

[0021] 本様相によれば、起動運転において、酸素(カソード活物質)の濃度低減操作し、燃料電池のカソードに導入される酸素の単位時間あたりのモル数を、定常運転においてカソードに導入される酸素の単位時間あたりのモル数よりも少なくする。即ち、起動運転において濃度低減操作し、燃料電池のカソードに導入される酸素の濃度を、定常運転においてカソードに導入される酸素の濃度よりも少なくする。これにより起動運転においてカソードの電極電位が低めに維持され、カソードの電極電位の急激な上昇が抑えられる。これによりカソード構成材料(例えばカーボン系導電物質、触媒等)の劣化が抑制される。

[0022] 本様相によれば、可変放電抵抗は電気抵抗値を可変にできる。起動運転において、可変放電抵抗の電気抵抗値を次第に増加させる抵抗増加操作を実施することが好ましい。アノードとカソードとの間に配置されている可変放電抵抗の電気抵抗値が低いとき、可変放電抵抗に流れる電流が高く、セル電圧(セル電圧=カソード電極電位-アノード電極電位)が低い。可変放電抵抗の電気抵抗値が高いとき、可変放電抵抗に流れる電流が低く、セル電圧が高い。起動運転で実施される抵抗増加操作においては、時間が経過するにつれて可変放電抵抗の電気抵抗値を次第に増加させる。すると起動運転の初期ではセル電圧が低い、時間が経過するにつれてセル電圧が次第に高くなる。換言すると、起動運転の初期ではカソードの電極電位が低い、時間が経過するにつれて、つまり燃料電池が起動運転から定常運転に近づくにつれてカソードの電極電位が次第に高くなる。この場合、システムは定常運転に速やかに移行できる。

[0023] 本様相によれば、起動運転の初期では、可変放電抵抗の電気抵抗値が低い、可変放電抵抗に流れる電流が高く、カソードの電極電位(実質的にセル電圧)が低い。その後、起動運転の終期に向かうにつれて、可変放電抵抗の電気抵抗値が高くなるのが好ましい。この場合、可変放電抵抗に流れる電流が低くなり、カソードの電極電位(セル電圧)が次第に増加する。このように起動運転においてカソードの電極電位の急激な増加が抑制されているため、カソードの劣化が抑えられている。しかもシステムは起動運転から定常運転に速やかに移行できる。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、起動運転において、酸素に関する濃度低減操作し、燃料電池のカソードに導入される酸素濃度を、定常運転時においてカソードに導入される酸素濃度よりも少なくする。これにより起動運転においてカソードの電極電位を低めに抑え、カソードの電極電位の急激な上昇を抑える。この結果、本発明によれば、燃料電池のカソードの劣化が抑制される。殊にカソード構成材料(カーボン系導電物質、触媒等)の劣化が抑制される。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]図1は実施形態1に係り、燃料電池システムを示す図である。

[0026] [図2A]図2Aは実施形態1に係り、起動運転において時間と空気の導入流量との関係を示すグラフである。

[0027] [図2B]図2Bは実施形態1に係り、起動運転において時間とカソードの電極電位との関係を示すグラフである。

[0028] [図3]図3は実施形態5に係り、燃料電池システムを示す図である。

[0029] [図4]図4は各実施例に係るカソードの上昇形態を測定した測定結果を示すグラフである。

[0030] [図5]図5は膜電極接合体の製造過程を示す図である。

符号の説明

[0031] 1はスタック、10はカソード、11はアノード、13は電解質膜、2はカソードガス通路、20はカソードガスバルブ、22は搬送源、4はカソードオフガス通路、40はカソードオフガスバルブ、51は改質器、5はアノードガス通路、50はアノードガスバルブ、6はアノードオフガス通路、60はアノードオフガスバルブ、15は導線、16はメインスイッチング素子、17は外部負荷、18はスイッチング素子、19は可変放電抵抗を示す。

発明を実施するための最良の形態

[0032] (実施形態1)

図1は実施形態1に係る燃料電池システムの概念図を示す。スタック1は複数の燃料電池のセルを積層して形成されている。燃料電池の各セルは膜電極接合体をもつ

。膜電極接合体は、発電時において、酸素(カソード活物質)を含む空気がカソードガス(カソード流体)として供給されるカソード10と、水素(アノード活物質)を含む水素ガス(アノード流体)がアノードガスとして供給されるアノード11と、カソード10およびアノード11で挟持された電解質膜13とを備える。図1では膜電極接合体は模式化されている。

[0033] スタック1のカソード10の入口10iにはカソードガス通路2が繋がれている。カソードガス通路2には、カソード10に導入されるカソードガスを加湿する加湿器3と、カソードガス通路2を開閉する開度が可変のカソードガスバルブ20と、カソードガスをカソード10に搬送する搬送源22(例えばファン、ブロア、コンプレッサ等)が設けられている。

[0034] 加湿器3は、通路状の加湿部31と、通路状の吸湿部32と、吸湿部32と加湿部31とを仕切る水分保持部材33とを備えている。加湿器3はこの構造に限定されるものではない。場合によっては、加湿器3を廃止しても良い。

[0035] 図1に示すように、スタック1のカソード10の出口10pには、カソードオフガス通路4が繋がれている。カソードオフガス通路4には、スタック1のカソード10から吐出された発電反応後の暖かいカソードオフガス(空気オフガス)を凝縮させ、カソードオフガスから水分を除去する加湿器3の吸湿部32と、カソードオフガス通路4を開閉するカソードオフガスバルブ40とが設けられている。

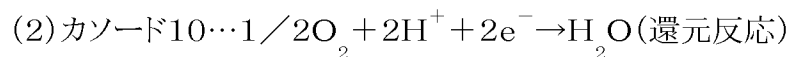
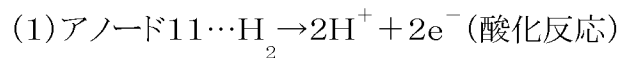
[0036] 図1に示すように、アノード11の入口11iには、アノードガス供給源である改質器51に繋がるアノードガス通路5が繋がれている。なお、アノードガス供給源としては、改質器51に代えて水素ボンベとしても良い。アノードガス通路5には、これを開閉するアノードガスバルブ50が設けられている。アノード11の出口11pには、スタック1のアノード11から吐出されたアノードオフガスを改質器51の燃焼部51cに流すアノードオフガス通路6が繋がれている。

[0037] アノードオフガス通路6には、これを開閉するアノードオフガスバルブ60が設けられている。ここで、カソードガスバルブ20、アノードガスバルブ50、カソードオフガスバルブ40、アノードオフガスバルブ60は、開弁度が0%および100%となるような開度を切り替えるバルブでも良いし、あるいは、開弁度が0%~100%の間で連続的また

は断続的に可変のバルブでも良く、要する開閉機能があればよい。

[0038] 図1に示すように、スタック1のアノード11とカソード10とは導線15で電氣的に接続されている。導線15には、メインスイッチング素子16と外部負荷17とが設けられている。外部負荷17はスタック1の電気エネルギーで作動される負荷を意味する。メインスイッチング素子16はスタック1の電気エネルギーを外部負荷17への給電および断電を行う。制御装置9は、各バルブ20、40、50、60、搬送源22、メインスイッチング素子16等を制御する。

[0039] 燃料電池のスタック1を運転するには、先ず、スタック1を起動させる起動運転を実施する。起動運転させた後、燃料電池のスタック1を定常運転させる。スタック1のアノード11およびカソード10における発電反応は次のようである。



このように発電反応では、アノード11において水素の電気化学的な酸化反応で発生した電子(e^-)がカソードに移行し、カソード10において還元反応が進行する。

[0040] 本実施形態によれば、起動運転は、スタック1のカソード10とアノード11とが外部負荷17や放電抵抗などに電氣的に接続されない開放回路状態、つまり、無負荷状態で実施される。このため起動運転は、カソード10とアノード11との間におけるメインスイッチング素子16をオフとした状態で実施される。

[0041] 上記した起動運転において、アノードガスバルブ50およびアノードオフガスバルブ60を開放させ、スタック1のアノード11に水素ガスをアノードガスとして連続的に導入させる。更に、搬送源22を連続的に駆動させると共に、カソードガスバルブ20およびカソードオフガスバルブ40を開放させ、スタック1のカソード10に空気をカソードガスとして連続的に導入する。

[0042] 起動運転においてカソード10に導入される酸素の単位時間あたりのモル数をMsO [モル/sec]として示す。これに対して、定常運転時においてカソード10に導入される酸素の単位時間あたりのモル数をMrO [モル/sec]として示す。MsOはmole starting oxygenの略記を示す。MrOはmole rating oxygenの略記を示す。startingは起動運転の略記を示す。ratingは定常運転(定格運転)の略記を示す。VrHはvolume rati

ng hydrogenの略記を示す。VrOはvolume rating oxygenの略記を示す。

- [0043] 上記した起動運転において濃度低減操作(カソード10における酸素濃度を低減させる操作)が実施されている。このため、起動運転における酸素のモル数 M_{sO} [モル/sec]は、定常運転におけるモル数 M_{rO} [モル/sec]よりも少なくされている。即ち、カソード10において、起動運転における酸素濃度は、定常運転における酸素濃度よりも少なくされている。この場合、 $M_{sO}/M_{rO}=0.0001\sim 0.5$ の範囲、殊に $0.01\sim 0.2$ の範囲が例示される。これにより起動運転においてスタック1のカソード10に酸素が少量ずつ徐々に導入される。このためネルンストの式によれば、起動運転においてカソード10の電極電位が抑えられ、カソード10の電極電位の急激な上昇が抑えられている。
- [0044] ここで、定常運転において、スタック1のカソード10に導入される単位時間あたりのカソードガスである空気の導入流量をVrOとして示す。スタック1の種類によっては相違するが、例えば、VrO=0.140リットル/secにできる。定常運転において、スタック1のアノード11に導入される単位時間あたりのアノードガスである水素ガスの導入流量をVrHとして示す。スタック1の種類によっては相違するが、例えばVrH=0.029リットル/secにできる。
- [0045] 本実施形態によれば、起動運転においてスタック1のアノード11に導入される単位時間あたりのアノードガスの導入流量 V_{sH} を、定常運転(定格運転)におけるアノードガスの導入流量VrHとほぼ同一に設定する($V_{sH}\doteq VrH$)。ここで、起動運転において、燃料電池のスタック1のカソード10に導入される単位時間あたりの空気の導入流量を V_{sO} [リットル/sec]とする。
- [0046] なおアノードガスおよびカソードガスを導入する順序としては、アノードガスを導入してからカソードガスを導入することが好ましい。しかし両ガスを同時に導入しても良い。またカソードガスを導入してからアノードガスを導入しても良い。ここで、 V_{sH} はvolume starting hydrogenの略記を示す。 V_{sO} はvolume starting oxygenの略記を示す。
- [0047] 本実施形態によれば、前述したように、起動運転において、酸素のモル数 M_{sO} を低減させる濃度低減操作を実施する。即ち、起動運転における単位時間あたりの空気の導入流量 V_{sO} を、定常運転における単位時間あたりの空気の導入流量VrOより

も少なくする。この場合には、起動運転において、搬送源22の単位時間あたりの回転数を、定常運転の場合よりも制御装置9により低速化させることにより、カソード10に導入する単位時間あたりの空気量を低減させることができる。

[0048] この結果、起動運転における酸素のモル数 M_{sO} [モル/sec]は、定常運転におけるモル数 M_{rO} [モル/sec]よりも少なくされている。即ち、カソード10において、起動運転における酸素濃度は、定常運転における酸素濃度よりも少なくされている。これにより起動運転においてカソード10の電極電位が低めに抑えられ、カソード10の電極電位の急激な上昇が抑えられる。この結果、起動運転におけるカソード10の劣化が抑制される。従って、燃料電池システムの使用期間が長期にわたったとしても、カソード10を構成する構成材料(例えばカーボン系の導電物質、触媒)の劣化(酸化劣化)が抑制される。

[0049] カソード10の電極電位の上昇速度としては、30ミリボルト/sec以下とすることができ、好ましくは20ミリボルト/sec以下が良い。更に、起動性は低下するものの、カソード10の劣化の抑制を考慮すると、10ミリボルト/sec以下が好ましく、5ミリボルト/sec以下が好ましい。2ミリボルト/sec以下、1ミリボルト/sec以下とすることもできる。このようなカソード10の電極電位の上昇速度となるように、カソード10に導入する空気(カソードガスの流量を少なめに制御することが好ましい)。

[0050] 図2Aは、起動運転(時刻 t_1 ～時刻 t_2 間)において時間と空気の導入流量との関係を模式的に示す。図2Aにおいて、特性線A1は比較形態に係り、定常運転時の空気流量と同一の空気流量を起動直後から供給する制御線を示す。特性線B1は、実施形態1における空気流量を制御する制御線を示す。時刻 t_2 から定常運転(例えば定格運転)に移行する。図2Bは、起動運転において時間とカソード10の電極電位との関係を模式的に示す。図2Bにおいて、特性線 R_0 は、比較形態に係り、起動直後から定常運転時の空気流量を供給した場合(濃度低減操作が実施されず)における時間とカソードの電極電位との関係を示す。特性線 W_0 は、実施形態1における時間とカソードの電極電位との関係を示す。図2Aに示すように実施形態1においては、起動運転時に濃度低減操作が実施されているため、図2Bにおける特性線 W_0 に示すように、カソード10の電極電位は緩やかに上昇し、特性線 R_0 とは異なり、カソード10

の電極電位の急激な上昇は抑えられている。

[0051] 上記した本実施形態によれば、起動運転は、スタック1のカソード10とアノード11とを外部負荷17や放電抵抗などに導線を介して電氣的に接続されていない開放回路状態、つまり、無負荷状態で実施される。このため、起動運転は、カソード10とアノード11との間におけるメインスイッチング素子16をオフとした状態で実施される。従って、スタック1のカソード10およびアノード11の間には電流は流れておらず、カソード10およびアノード11における発電反応の進行は抑えられている。故に、起動運転においてスタック1の発電反応に基づく発熱が抑えられ、発熱に起因する劣化が抑制される。この様に起動運転において、スタック1における発電反応の進行が抑えられているため、起動運転においてアノード11における燃料の不必要な消費が抑制され、それに伴う発熱に起因する劣化が抑制される。

[0052] 起動運転において、アノード11に供給される水素ガスは、発電反応となる電気化学的反応を起こさせるための酸素よりも、化学量論的に多いことが好ましい。その理由としては、スタック1の運転状態が起動運転から定常運転に移行したとき、アノードにおける水素の電気化学的な酸化を十分に確保し、アノード11の電気化学的な酸化劣化を抑制するためである。殊に、アノード11を構成する構成材料(例えばカーボン系の導電物質、触媒)の酸化劣化を抑制するためである。なお、起動運転から定常運転に移行したとき、アノードにおいて水素が不足していると、アノード構成材料が酸化されるおそれがある。

[0053] なお本実施形態によれば、起動運転においてアノード11に導入される単位時間あたりのアノードガスの導入流量 V_{sH} を、定常運転におけるアノードガスの導入流量 V_{rH} とほぼ同一に設定する($V_{sH} \approx V_{rH}$)が、これに限らない。即ち、起動運転においてアノードガスの導入流量 V_{sH} を、定常運転におけるアノードガスの導入流量 V_{rH} の30~100%の範囲内で調整しても良い。また $V_{sH}/V_{rH}=0.3\sim 1.0$ の範囲内として良い。また本実施形態によれば、起動運転における酸素のモル数 M_{sO} [モル/sec]は一定としているが、これに限らず、時間経過につれて段階的にまたは連続的に増加させることにしても良い。

[0054] (実施形態2)

本実施形態は実施形態1と基本的には同様の構成、作用効果を有するため、図1を準用する。まず、燃料電池のスタック1を運転するにあたり、スタック1を起動させる起動運転を実施する。起動運転は、スタック1のカソード10とアノード11とを外部負荷17や放電抵抗などに導線を介して電氣的に接続されていない開放回路状態、つまり、無負荷状態で実施される。その後、燃料電池のスタック1を定常運転させる。上記した起動運転において、燃料電池のスタック1のアノード11に水素ガスをアノードガスとして連続的に導入させる。この場合、起動運転においてアノード11に導入される単位時間あたりのアノードガスの導入流量 V_sH を、定常運転(例えば定格運転)におけるアノードガスの導入流量 V_rH とほぼ同一に設定する($V_sH \doteq V_rH$)。

[0055] 同様に起動運転においてカソード10に空気をカソードガスとして連続的に導入させる。ここで、起動運転において導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_sO [モル/sec]とする。定常運転においてカソード10に導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_rO [モル/sec]とする。

[0056] 本実施形態においても起動運転時において濃度低減操作が実施されている。よって、カソード10に供給される単位時間あたりの酸素のモル数については、起動運転におけるモル数 M_sO は、定常運転におけるモル数 M_rO よりも少なくされている($M_sO < M_rO$)。即ち、カソード10において、起動運転における酸素濃度は、定常運転における酸素濃度よりも少なくされている。従って、起動運転においてカソード10の電極電位の急激な上昇が抑えられている。濃度増加操作において前記カソードの電極電位の上昇速度は30ミリボルト/sec以下であることが好ましい。

[0057] 具体的には、起動運転において燃料電池のスタック1のカソード10に導入されるカソードガスの酸素濃度を C_sO とする。これに対して、定常運転時においてカソード10に導入されるカソードガスの酸素濃度 C_rO とする。 C_sO はconcentration starting oxygenの略記を示す。 C_rO はconcentration rating oxygenの略記を示す。

[0058] 以上説明したように本実施形態によれば、起動運転においてカソードガスの酸素濃度を低減させる酸素濃度低減操作(濃度低減操作)が実施される。即ち、起動運転における酸素濃度 C_sO は酸素濃度 C_rO よりも少なくされ($C_sO < C_rO$)、カソード10の電極電位が低めに維持され、起動運転においてカソード10の電極電位の急激な

上昇が抑えられている。この結果、カソード10の劣化が抑制される。

[0059] なお、起動運転において、アノード11に供給される水素ガスの導入量としては、前述したように、発電反応となる電気化学的反応を起こさせるための酸素よりも、化学量論的に多いことが好ましい。この場合、システムが起動運転から定常運転に移行してときにおいてアノード11の水素不足が抑えられ、アノード構成材料(炭素材料、触媒等)の酸化劣化が抑制される。

[0060] なお、 $MsO/MrO=0.0001\sim0.5$ の範囲、殊に $0.01\sim0.2$ の範囲が好ましい。 CsO/CrO も同様の範囲が望ましい。なお本実施形態によれば、起動運転においてスタック1のアノード11に導入される単位時間あたりのアノードガスの導入流量 VsH を、定常運転におけるアノードガスの導入流量 VrH とほぼ同一に設定するが、これに限らない。導入流量 VsH を導入流量 VrH の30~100%の範囲内で調整しても良い。また $VsH/VrH=0.3\sim1.0$ の範囲内として良い。なお実施形態2では、起動運転は、スタック1のカソード10とアノード11とを導線を介して電氣的に接続された状態で実行しても良い。

[0061] (実施形態3)

本実施形態は実施形態1と基本的には同様の構成、作用効果を有するため、図1を準用する。まず、燃料電池のスタック1を運転するにあたり、スタック1を起動させる起動運転を実施する。起動運転は、スタック1のカソード10とアノード11とを外部負荷17や放電抵抗などに導線を介して電氣的に接続されていない開放回路状態、つまり、無負荷状態で実施される。その後、燃料電池のスタック1を定常運転させる。但し、起動運転は、スタック1のカソード10とアノード11とを導線を介して電氣的に接続された状態で実行しても良い。

ここで、カソードガスバルブ20の開度は段階的または連続的に調整可能とされている。上記した起動運転において、アノードガスバルブ50を連続的に開放させ、燃料電池のスタック1のアノード11に水素ガスを連続的に導入させるとともに、カソードガスバルブ20の開度を段階的に増加させ、カソード10に導入する空気の導入流量を次第に増加させる。

[0062] 起動運転において、アノード11に導入される単位時間あたりのアノードガスの導入

流量 V_sH を、定常運転におけるアノードガスの導入流量 V_rH とほぼ同一に設定する($V_sH \doteq V_rH$)。

ここで、起動運転において、カソード10に導入される酸素の単位時間あたりのモル数を MsO [モル/sec]とする。これに対して、定常運転時においてカソード10に導入される酸素の単位時間あたりのモル数を MrO [モル/sec]とする。本実施形態によれば、起動運転においてカソード10に空気を段階的に増加させて、 MsO_1 [モル/sec]、 MsO_2 [モル/sec]、 MsO_3 [モル/sec]と次第に増加させる($MsO_1 < MsO_2 < MsO_3$)。ここで、起動運転におけるモル数 $MsO_1 \sim MsO_3$ は、定常運転におけるモル数 MrO よりも少なくされている($MsO_1 \sim MsO_3 < MrO$)。即ち、カソード10において、起動運転における酸素濃度は、定常運転における酸素濃度よりも少なくされている。このため起動運転においてカソード10の電極電位が低めに抑えられ、カソード10の電極電位の上昇が抑えられる。

[0063] 本実施形態によれば、起動運転においてアノード11に導入される単位時間あたりのアノードガスの導入流量 V_sH を、定常運転におけるアノードガスの導入流量 V_rH とほぼ同一に設定するが、これに限らない。即ち、導入流量 V_sH を導入流量 V_rH の30～100%の範囲内で調整しても良い。また $V_sH/V_rH=0.3\sim 1.0$ の範囲内として良い。ここで、前述したように、アノード11に供給される水素ガスの導入量としては、発電反応となる電気化学的反応を起こさせるための酸素よりも、化学量論的に多いことが好ましい。

[0064] (実施形態4)

本実施形態は実施形態1と基本的には同様の構成、作用効果を有するため、図1を準用する。起動運転において、アノードガスバルブ50およびアノードオフガスバルブ60を開放させ、燃料電池のスタック1のアノード11に水素ガスをアノードガスとして連続的に導入させる。また起動運転において、カソードオフガスバルブ40を開いた状態で、カソードガスバルブ20の開放および閉鎖を所定時間において繰り返す、これにより空気をカソードガスとして所定時間間隔で断続的に開放させる。ここで、カソードガスバルブ20が開放している開放時間を t_5 とし、カソードガスバルブ20が閉鎖している閉鎖時間を t_6 とする。 t_5/t_6 の比の調整により、カソード10に導入される単

位時間あたりの酸素のモル数を調整できる。起動運転において、開放時間 t_5 および閉鎖時間 t_6 が所定時間において交互に繰り返される。この場合には、起動運転と定常運転とで搬送駆動源22の単位時間あたりの回転数を同一としても、カソードガスバルブ20の間欠開放により、起動運転における濃度低減操作をカソード10について実施することができる。

- [0065] このような起動運転においてカソード10に導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_{sO} [モル/sec]とする。定常運転時においてカソード10に導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_{rO} [モル/sec]とする。
- [0066] 本実施形態においても、起動運転は、スタック1のカソード10とアノード11とを外部負荷17や放電抵抗などに導線を介して電氣的に接続されていない開放回路状態、つまり、無負荷状態で実施される。本実施形態においても、起動運転においてカソードガスバルブ20を断続的に開放させるため、つまり、開放および閉鎖を交互に繰り返すため、空気をカソード10に断続的に導入させている。このため濃度低減操作が実施されている。よって、カソード10において、起動運転における酸素のモル数 M_{sO} は、定常運転におけるモル数 M_{rO} よりも少なくされている($M_{sO} < M_{rO}$)。即ち、カソード10において、起動運転における酸素濃度は、定常運転における酸素濃度よりも少なくされている。故に、起動運転においてカソード10の電極電位の急激な上昇が抑えられる。
- [0067] 本実施形態によれば、起動運転においてアノード11に導入される単位時間あたりのアノードガスの導入流量 V_{sH} を、定常運転におけるアノードガスの導入流量 V_{rH} とほぼ同一に設定するが、これに限らない。導入流量 V_{sH} を導入流量 V_{rH} の30~100%の範囲内で調整しても良い。ここで、前述したように、アノード11に供給される水素ガスの導入量としては、発電反応となる電気化学的反応を起こさせるための酸素よりも、化学量論的に多いことが好ましい。スタック1が起動運転から定常運転に移行したとき、アノード11における水素不足を抑制するためである。なお本実施形態によれば、起動運転は、スタック1のカソード10とアノード11とを導線を介して電氣的に接続された状態で実施しても良い。

- [0068] (実施形態5)

図3は実施形態5を示す。本実施形態は実施形態1と基本的には同様の構成、作用効果を有する。本実施形態によれば、図3に示すように、起動運転において、スタック1のカソード10とアノード11とが導線15cおよび導線15を介して電氣的に繋がれている。導線15cにはスイッチング素子18および可変放電抵抗19が配置されている。スイッチング素子18は可変放電抵抗19をオンオフさせる。可変放電抵抗19は外部負荷17に対して電氣的に並列とされている。制御装置9は、各バルブ20、40、50、60、搬送源22、メインスイッチング素子16、スイッチング素子18を制御する。

[0069] 起動運転において、燃料電池のスタック1のアノード11に水素ガスを連続的に導入させるとともに、カソード10に空気を連続的に導入させる。このような起動運転において濃度低減操作が実施されている。ここで、カソード10に導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_{sO} [モル/sec]とする。定常運転時においてカソード10に導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_{rO} [モル/sec]とする。他の実施形態と同様に、起動運転におけるモル数 M_{sO} は、定常運転時におけるモル数を M_{rO} よりも少なくされている ($M_{sO} < M_{rO}$)。即ち、カソード10において、起動運転における酸素濃度は、定常運転における酸素濃度よりも少なくされている。故に、起動運転においてカソード10の電極電位が低めにされ、カソード10の電極電位の上昇が抑制される。なお、 $M_{sO}/M_{rO} = 0.0001 \sim 0.5$ の範囲、殊に $0.01 \sim 0.2$ の範囲が好ましい。

[0070] 更に本実施形態によれば、起動運転の初期において、スイッチング素子16がオフとされて外部負荷17がカソード10とアノード11との間に電氣的に接続されていない状態で、スイッチング素子18がオンされている。そして制御装置9により、起動運転において時間が経過するにつれて可変放電抵抗19の電気抵抗値を次第に増加させる抵抗増加操作が実施される。ここで、可変放電抵抗19の電気抵抗値が低いとき、導線15cおよび可変放電抵抗19に流れる電流が高く、セル電圧が低い。これに対して可変放電抵抗19の電気抵抗値が高いとき、導線15cおよび可変放電抵抗19に流れる電流が低く、セル電圧が高い。

[0071] 本実施形態によれば、起動運転において上記した濃度低減操作の他に、抵抗増加操作が制御装置9により実施される。即ち、制御装置9は、起動運転において、ス

イッチング素子18をオンしている状態で、可変放電抵抗19の電気抵抗値を時間が経過するにつれて次第に増加させる。すると起動運転の初期ではセル電圧が低いが、時間が経過するにつれてセル電圧が次第に高くなる。換言すると、起動運転の初期ではカソード10の電極電位が抑えられて低いが、時間が経過するにつれて、つまり起動運転の終期に近づくにつれてカソード10の電極電位が次第に高くなる。これにより起動運転において、燃料電池のカソード10の電極電位の急激な上昇速度が更に抑制され、よって、カソード10の電極電位の急激な上昇が更に抑えられる。この結果、カソード10の劣化が更に抑制される。可変放電抵抗19の抵抗値を可変にできる本実施形態では、スタック1等に応じて、カソード10の電極電位の上昇速度を可変に制御できる。なお、本実施形態によれば、起動運転において上記した濃度低減操作および抵抗増加操作がほぼ同時期に実施されるが、抵抗をほぼ一定に維持しつつ濃度低減操作を実施することにしても良い。

[0072] 本実施形態によれば、起動運転において、アノード11に導入される単位時間あたりのアノードガスの導入流量 V_{sH} を、定常運転におけるアノードガスの導入流量 V_{rH} とほぼ同一に設定するが、これに限らない。単位時間あたりにおいて、導入流量 V_{sH} を導入流量 V_{rH} の30~100%の範囲内で調整しても良い。 $V_{sH}/V_{rH}=0.3\sim 1.0$ の範囲内で調整しても良い。なお前述したように、起動運転においてアノード11に供給される水素ガスの導入量としては、発電反応となる電気化学的反応を起こさせるための酸素よりも、化学量論的に多いことが好ましい。

[0073] (実施形態6)

本実施形態は実施形態1と基本的には同様の構成、作用効果を有するため、図1を準用する。起動運転において、燃料電池のスタック1のアノード11には水素は導入されておらず、窒素ガスが導入されている。この状態において、カソードガスバルブ20の開度を段階的にまたは連続的に増加させ、カソード10に導入する空気の導入流量を次第に増加させる。起動運転において、カソード10に導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_{sO} [モル/sec]とする。これに対して、定常運転時においてカソード10に導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_{rO} [モル/sec]とする。

[0074] 本実施形態によれば、起動運転においてカソード10へ導入する空気量を段階的

に増加させて、 MsO_1 [モル/sec]、 MsO_2 [モル/sec]、 MsO_3 [モル/sec]と増加させる ($MsO_1 < MsO_2 < MsO_3$)。起動運転におけるモル数 $MsO_1 \sim MsO_3$ は、定常運転におけるモル数 MrO よりも少なくされている ($MsO_1 \sim MsO_3 < \text{モル数}MrO$)。即ち、カソード10において、起動運転における酸素濃度は、定常運転における酸素濃度よりも少なくされている。このため起動運転においてカソード10の電極電位が低めに維持され、カソード10の電極電位の急激な上昇が抑えられている。カソード10の電極電位の上昇速度としては、30ミリボルト/sec以下とすることができる。

- [0075] 本実施形態によれば、起動運転においてアノード11に導入される単位時間あたりのアノードガスの導入流量 VsH を、定常運転におけるアノードガスの導入流量 VrH とほぼ同一に設定するが、これに限らない。即ち、起動運転において、単位時間あたり、導入流量 VsH を導入流量 VrH の30～100%の範囲内で調整しても良い。 $VsH/VrH=0.3 \sim 1.0$ の範囲内で調整しても良い。ここで、前述したように、アノード11に供給される水素ガスの導入量としては、発電反応となる電気化学的反応を起こさせるための酸素よりも、化学量論的に多いことが好ましい。

実施例 1

- [0076] 以下、本発明の実施例1を説明する。実施例1は実施形態1に基づくものであり、図1を準用する。スタック1の積層セル数は6個である。本実施例によれば、定常運転においてスタック1のアノード11に導入される単位時間あたりの水素ガス(アノード11)の導入流量を VrH として示す。ここで $VrH=1.766$ リットル/min(≒29ミリリットル/sec)に設定した。また定常運転においてスタック1のカソード10に導入される単位時間あたりの空気(カソードガス)の導入流量を VrO として示す。ここで $VrO=8.4$ リットル/min(≒140ミリリットル/sec)とした。
- [0077] 本実施例によれば、起動運転においてアノード11に導入される単位時間あたりの水素ガスの導入流量 VsH を、定常運転における導入流量 VrH と同一に設定した。また、スタック1のカソード10に導入される単位時間あたりの空気の導入流量 VsO を、定常運転における空気の導入流量 VrO の12%に設定し、1リットル/min(≒16.7ミリリットル/sec)とした。

そして起動運転において、アノード11に導入される単位時間あたりの水素ガス(導

入流量： $V_{sH} \doteq V_{rH}$)を導入しつつ、カソード10に空気(導入流量： $V_{rO} \times 12\% \doteq 1$ リットル/min $\doteq 16.7$ ミリリットル/sec)をマスフローを介して導入した。

[0078] この場合、カソード10の電極電位が0.9ボルトに達するのに、115.7秒要した。この場合、カソード10の電極電位の上昇速度は、0.9ボルト/115.7秒 $\doteq 7.78$ ミリボルト/secであった。本実施例では、カソード10の電極電位の上昇速度がゆっくりであるため、スタック1の使用期間が長期にわたったとしても、カソード10およびアノード11の触媒層を構成するカーボン系導電物質(カーボンブラックなど)や触媒の酸化劣化が抑制される。従って、カソード10の電極電位の上昇速度としては、10ミリボルト/sec以下が好ましいといえる。図4における特性線W1は、実施例1におけるカソード10の電極電位の上昇速度を示す。

[0079] 比較例についても同様に試験した。比較例として実施例1で用いたスタック1を用い、起動運転において、スタック1のアノード11に導入される単位時間あたりの水素ガスの導入流量 V_{sH} を、実施例1と同様に、定常運転における水素ガスの導入流量 V_{rH} と同一に設定した($V_{sH} \doteq V_{rH}$)。また、カソード10には予め窒素ガスを封入した。そしてその状態において、起動運転において、スタック1のアノード11に水素ガスを導入すると共に、カソード10に空気を導入した(定常運転において導入する空気の導入流量 V_{rO} と同じ導入流量, 8.4リットル/min $\doteq 140$ ミリリットル/sec)。アノード11に導入される単位時間あたりの水素ガス(導入流量： $V_{sH} \doteq V_{rH}$)を導入した。比較例では、カソード10の電極電位が0.9ボルトに達するのに、17.6秒要した。この場合、カソード10の電極電位の上昇速度は、0.9ボルト/17.6秒 $\doteq 51$ ミリボルト/secであり、上昇速度は激しかった。図4における特性線R1は、比較例におけるカソード10の電極電位の上昇速度を示す。

[0080] このように比較例では、起動時においてカソード10の電極電位の上昇速度が激しいため、スタック1の使用期間が長期にわたると、カソード10の触媒層を構成するカーボン系導電物質の酸化による劣化が進行する。カーボン系導電物質としては、触媒を担持しているカーボン系担体(カーボンブラック)があげられる。なお本実施例および比較例によれば、試験条件としては、セル温度が70°C、アノード11の露点54°C、カソードガスの露点58°Cとした。

[0081] (カソードの電極電位の上昇速度とカソードの劣化との関係)

カソードの電極電位の上昇速度とカソードの劣化との関係について、本発明者は試験した。カソード10の電極電位の上昇速度が低速であると、カソード10から吐出されるカソードオフガスに含まれる二酸化炭素の濃度が少ないことが、本発明者より試験例により知見されている(本出願時に未公知)。

[0082] この試験例によれば、単セルを用い、アノードに5リットル/minの水素ガスをアノードガスとして導入しつつ、カソードに8リットル/minの窒素ガスを導入した。セル温度を70℃、アノード側露点を54℃、カソード側露点を58℃とした。単セルに電氣的に接続されているポテンショスタットにより、セル電圧を0から0.9ボルトに達するまで強制的に、カソードの電極電位を制御した。そして、0.9ボルトに達した後、20分放置した。その後、カソードから吐出されるカソードオフガスに含まれる二酸化炭素の濃度をCO₂測定装置(堀場製作所VIA-510:非分散形赤外線吸収汎用ガス分析計)により測定した。表1は、カソードオフガスに含まれる二酸化炭素の濃度についての測定結果を示す。電極電位の上昇速度が20ミリボルト/secのとき、二酸化炭素量は0.062ミリリットルであった。電極電位の上昇速度が50ミリボルト/secのとき、二酸化炭素量は0.095ミリリットルであった。電極電位の上昇速度が100ミリボルト/secのとき、二酸化炭素量は0.167ミリリットルであった。このように電極電位の上昇速度が増加していると、カソードオフガスに含まれる二酸化炭素の濃度は増加する。その理由としては、カソードに含まれているカーボン系触媒担体(カーボンブラック)の酸化が進行して二酸化炭素になったものと推察される。

[0083] [表1]

電極電位の上昇速度 ミリボルト／sec	二酸化炭素の濃度 ミリリットル
20	0.062
50	0.095
100	0.167

実施例 2

[0084] 以下、本発明の実施例2を説明する。実施例2は実施形態1に基づくものであり、図1を準用する。スタック1は実施例1と同様のものを用いた。本実施例によれば、起動運転においてアノード11に導入される単位時間あたりの水素ガスの導入流量 V_{sH} を、定常運転における導入流量 V_{rH} と同一に設定した($V_{sH} \equiv V_{rH}$)。また、カソード10に導入される単位時間あたりの空気の導入流量 V_{sO} を、定常運転における空気の導入流量 V_{rO} の6%に設定し、0.5リットル/min($\equiv 8.3$ ミリリットル/sec)とした。

[0085] そして起動運転において、アノード11に導入される単位時間あたりの水素ガスを導入しつつ、カソード10に空気を導入した。カソード10の電極電位が0.9ボルトに達するのに、172.9秒要した。この場合、カソード10の電極電位の上昇速度は、0.9ボルト/172.9秒 $\equiv 5.2$ ミリボルト/secであった。図4における特性線W2は実施例2におけるカソード10の電極電位の上昇速度を示す。このように本実施例では、カソード10の電極電位の上昇速度がかなりゆっくりであるため、カソード10の触媒層を構成するカーボン系導電物質の酸化が抑制される。従って、カソード10の電極電位の上昇速度としては7ミリボルト/sec以下がより好ましい。

実施例 3

[0086] 以下、本発明の実施例3を説明する。実施例3は実施形態1に基づくものであり、図1を準用する。スタック1は実施例1と同様のものを用いた。本実施例によれば、起動

運転において、アノード11に導入される単位時間あたりの水素ガスの導入流量 V_{sH} を、定常運転における水素ガスの導入流量 V_{rH} と同一に設定した($V_{sH} \doteq V_{rH}$)。またカソード10に導入される単位時間あたりの空気の導入流量 V_{sO} を、定常運転における空気の導入流量 V_{rO} の2.9%に設定し、0.24リットル/min($\doteq 4$ ミリリットル/sec)とした。

- [0087] そして起動運転において、スタック1のアノード11に導入される単位時間あたりの水素ガスを導入しつつ、スタック1のカソード10に空気を導入した。カソード10の電極電位が0.9ボルトに達するのに、416.8秒要した。この場合、カソード10の電極電位の上昇速度は、0.9ボルト/416.8秒 $\doteq 2.1$ ミリボルト/secであった。図4における特性線W3は実施例3におけるカソード10の電極電位の上昇速度を示す。このように本実施例では、カソード10の電極電位の上昇速度がかなりゆっくりであるため、カソード10の触媒層を構成するカーボン系導電物質の酸化が抑制される。従って、カソード10の電極電位の上昇速度としては3ミリボルト/sec以下がより好ましい。

実施例 4

- [0088] 以下、本発明の実施例4を説明する。実施例4は実施形態1に基づくものであり、図1を準用する。スタック1は実施例1と同様のものを用いた。本実施例によれば、起動運転において、スタック1のアノード11に導入される単位時間あたりの水素ガスの導入流量 V_{sH} を、定常運転における水素ガスの導入流量 V_{rH} に設定した($V_{sH} \doteq V_{rH}$)。また、カソード10に導入される単位時間あたりの空気の導入流量 V_{sO} を、空気の導入流量 V_{rO} の1.4%に設定し、0.12リットル/min($\doteq 2$ ミリリットル/sec)とした。そして起動運転において、アノード11に導入される単位時間あたりの水素ガス導入しつつ、カソード10に空気を導入した。カソード10の電極電位が0.9ボルトに達するのに、761.9秒要した。この場合、カソード10の電極電位の上昇速度は、0.9ボルト/761.9秒 $\doteq 1.2$ ミリボルト/secであった。図4における特性線W4は、実施例4におけるカソード10の電極電位の上昇速度を示す。このように本実施例では、カソード10の電極電位の上昇速度がゆっくりであるため、カソード10の触媒層を構成するカーボン系導電物質の酸化が抑制される。従って、カソード10の電極電位の上昇速度としては2ミリボルト/sec以下がより好ましい。

実施例 5

[0089] 上記したスタックを構成する膜電極接合体の製造について一例をあげる。製造条件については、あくまでも一例であり、これに記載されている条件に限定されるものではなく、必要に応じて適宜変更できるものである。

[0090] まず、図5の(A)に示すように、カソードガス拡散層100およびアノードガス拡散層110は、導電繊維としてのカーボン繊維の集積体である。カソードガス拡散層100、アノードガス拡散層110を形成するにあたり、次のようにした。即ち、水100g、アセチレンブラック(粒子状の導電物質)300g、気相成長カーボン繊維であるカーボン繊維(VGCF, 導電繊維)50gを混合し、混合液を形成した。この混合液を攪拌機により10分間攪拌した。更に、撥水剤としてフッ素樹脂(PTFE)を含むディパージョン原液(三井フロロデュポン株式会社製, PTFE含有量:60質量%)125gを混合液に混合させた。この混合液を更に10分間攪拌し、撥水剤含有カーボンペーストを形成した。カーボンペーパー(GDL, トレカTGP-H060, 厚み:200マイクロメートル、東レ株式会社製)の厚み方向の一方の片面に、上記した撥水剤含有カーボンペーストをドクターブレード法により塗工し、塗布させた。塗工量は4.5ミリg/cm²とした。その後、そのカーボンペーパーを室温にて10分間放置し、カーボンペーパーの厚み方向に、撥水剤含有カーボンペーストを浸透させた。次に、乾燥炉で乾燥処理(80°C×30分間)を行い、カーボンペーパーに含まれている余分な水分を蒸発させた。その後、焼結温度350°Cにおいて60分間カーボンペーパーを保持し、カーボンペーパーに含浸されたPTFE(撥水剤)を焼結した。これによりカソードガス拡散層100、アノードガス拡散層110(図5の(A)参照)を作製した。

[0091] 次に、白金を55質量%の濃度で保持した白金担持カーボン(田中貴金属株式会社, TEC10E60E)を用いた。白金担持カーボンは、触媒である白金を担持したカーボン微小体(導電性微小体;粒子状導電物質)である。そして白金担持カーボン12gと、5質量%の濃度をもつイオン交換樹脂溶液(旭化成工業株式会社, SS-1080)127gと、水23gと、成形助剤としてのアルコール(イソプロピルアルコール)23gとを十分に混合し、カソード用の触媒ペーストを形成した。上記したイオン交換樹脂溶液は、イオン伝導性(プロトン伝導性)をもつ炭化フッ素系の電解質ポリマーを主要成

分としており、液状媒体としての水とエタノールとの混合溶液に当該電解質ポリマーを溶解または分散させたものである。炭化フッ素系の電解質ポリマーは、パーフルオロスルホン酸を主成分としている。上記したカソード用の触媒ペーストをドクタブレード法によりカソード用ガス拡散層100の表面に塗布し、カソード用の触媒層102a(図5の(A)参照)を形成した。

[0092] アノード用の触媒として、白金担持カーボンの代わりに、白金ルテニウム合金を担持している白金ルテニウム合金カーボン(田中貴金属株式会社, TEC61E54)を用いた。これは、白金とルテニウムとを担持したカーボン微小体(導電性微小体)である。白金ルテニウムカーボンでは、白金の担持濃度は20~40質量%とされ、ルテニウムの担持濃度は15~30質量%とされている。そして、上記した白金ルテニウム合金担持カーボンを用い、前述と同様な方法によってアノード用の触媒ペーストを形成した。上記したアノード用の触媒ペーストをドクタブレード法によりアノードガス拡散層110の表面に塗布し、アノード用の触媒層112a(図5の(A)参照)を積層した。

[0093] 上記した工程を終了した後、上記したカソード用の触媒ペーストをテフロンシート200にドクタブレード法により塗布し、カソード用の触媒層102cを積層した(図5の(B)参照)。上記したアノード用触媒ペーストをテフロンシート210にドクタブレード法により塗布し、アノード用の触媒層112cを積層した(図5の(B)参照)。

[0094] 図5の(C)に示すように、イオン伝導性をもつ高分子型の電解質膜13(デュポン社製, 商品名ナフィオン111, 厚み25マイクロメートル)を用いた。電解質13の一方の表面にアノード用の触媒層112cを配置した。且つ、電解質膜13の他方の表面にカソード用の触媒層102cを配置し、積層体13Xを形成した(図5の(C))。次に、ホットプレス型を用いて、上記した積層体13Xをこの厚み方向に加熱加圧して予備的に加圧成形(ホットプレス)して接合させた。この場合、温度100~130°C、圧力5~10MPa、時間0.5~2分間というホットプレス条件とした。その後、テフロンシート200, 210を剥離した(図5の(D))。

[0095] 図5の(E)に示すように、カソード用の触媒層102cにカソードガス拡散層100を配置した。アノード用の触媒層112cにアノードガス拡散層110を配置した。そして、所定のホットプレス条件(温度100~160°C、圧力6~10MPa、時間1~5分間)で、ホ

ットプレス型を用いて加圧成形(ホットプレス)した。これにより膜電極接合体1Xが形成された。このとき触媒層102a, 102cは積層されてカソード用の触媒層102となる。触媒層112a, 112cは積層されてアノード用の触媒層112となる。上記した製造方法によれば、電解質膜13の表面にカソード用の触媒層102cおよびアノード用の触媒層112cが積層されているが、電解質膜13側のカソード用の触媒層102cおよびアノード用の触媒層112cを廃止しても良い。

[0096] (そのほか)

加湿器3は、加湿部31と吸湿部32とを一体に備えているが、これに限らず、水が補給される加湿部31および吸湿部32は互いに分離されていても良い。場合によっては加湿器3を廃止しても良い。スタック1に積層されるセルの数としては特に限定されず、例えば2~1000個が例示される。外部負荷17は直流電力で駆動するタイプであるが、スタック1で発電された直流電力をインバータにより交流に変換して交流で作動するタイプでも良い。その他、本発明は上記した実施形態および実施例のみに限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲内で適宜変更して実施できる。複数の実施形態の特徴を併有することにしても良い。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明は例えば定置用、車両用、電気機器用、電子機器用、携帯用の燃料電池システムに利用することができる。

請求の範囲

- [1] 酸素を含むカソード流体が供給されるカソードと、水素を含むアノード流体が供給されるアノードと、前記カソードおよび前記アノードで挟持された電解質膜とを備える燃料電池を用い、前記燃料電池を起動させる起動運転を実施した後、前記燃料電池を定常運転させる燃料電池の運転方法であって、
- 前記起動運転において、前記燃料電池の前記カソードと前記アノードとを開放回路状態に設定した状態で、前記燃料電池の前記カソード側の酸素濃度を、前記定常運転における前記カソード側の酸素濃度よりも低くして前記カソードの電極電位の上昇を抑える濃度低減操作を実施する燃料電池の運転方法。
- [2] 請求項1において、前記起動運転において、前記濃度低減操作を実施した後、起動開始から時間が経過するにつれて、前記カソードに導入される酸素の濃度を増加させる濃度増加操作を実施する燃料電池の運転方法。
- [3] 請求項1において、前記起動運転における前記濃度低減操作において前記カソードに導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_{sO} [モル/sec]とし、前記定常運転において前記カソードに導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_{rO} [モル/sec]とすると、モル数 M_{sO} [モル/sec]は、モル数 M_{rO} [モル/sec]よりも小さくされている燃料電池の運転方法。
- [4] 請求項3において、 $M_{sO}/M_{rO}=0.0001\sim 0.5$ の範囲に設定されている燃料電池の運転方法。
- [5] 請求項1において、前記燃料電池の前記カソードに繋がるカソード流体通路と、前記カソード流体通路にカソード流体バルブとが設けられており、前記カソード流体バルブの開度は開弁度が0%から100%の間において可変とされており、前記濃度低減操作は、前記カソード流体バルブの開弁度を0%と100%との間の中間位置に設定することにより実施される燃料電池の運転方法。
- [6] 請求項1において、前記燃料電池の前記カソードに繋がるカソード流体通路と、前記カソード流体通路にカソード流体バルブとが設けられており、前記濃度低減操作は、前記カソード流体バルブが閉鎖している時間と、前記カソード流体バルブが開放している時間とを交互に繰り返すことにより実施される燃料電池の

運転方法。

- [7] 請求項1において、前記アノード流体が前記燃料電池の前記アノードに導入された状態で、あるいは、前記アノード流体が前記燃料電池のアノードに導入されつつ、前記濃度低減操作を実施する燃料電池の運転方法。
- [8] 請求項1において、前記起動運転において前記燃料電池の前記アノードに導入される単位時間あたりの前記アノード流体の導入流量を V_sH とし、前記定常運転において燃料電池のアノードに導入される単位時間あたりの前記アノード流体の導入流量を V_rH とすると、 $V_sH/V_rH=0.3\sim 1.0$ の範囲内である燃料電池の運転方法。
- [9] 請求項1において、前記濃度増加操作において前記カソードの電極電位の上昇速度は30ミリボルト/sec以下である燃料電池の運転方法。
- [10] 酸素を含むカソード流体が供給されるカソードと、水素を含むアノード流体が供給されるアノードと、前記カソードおよび前記アノードで挟持された電解質膜とを備える燃料電池を用い、前記燃料電池を起動させる起動運転を実施した後、前記燃料電池を定常運転させる燃料電池の運転方法であって、前記起動運転において、前記燃料電池の前記カソードに導入される酸素の単位時間あたりのモル数を、前記定常運転において前記カソードに導入される酸素の単位時間あたりのモル数よりも少なくして前記カソードの電極電位の上昇を抑える濃度低減操作を実施する燃料電池の運転方法。
- [11] 請求項10において、前記起動運転において、前記濃度低減操作を実施した後、起動開始から時間が経過するにつれて、前記カソードに導入される酸素の濃度を増加させる濃度増加操作を実施する燃料電池の運転方法。
- [12] 請求項10において、前記起動運転における前記濃度低減操作において前記カソードに導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_sO [モル/sec]とし、前記定常運転において前記カソードに導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_rO [モル/sec]とすると、モル数 M_sO [モル/sec]は、モル数 M_rO [モル/sec]よりも少なくされている燃料電池の運転方法。
- [13] 請求項10において、 $M_sO/M_rO=0.0001\sim 0.5$ の範囲に設定されている燃料電池の運転方法。

- [14] 請求項10において、前記燃料電池の前記カソードに繋がるカソード流体通路と、前記カソード流体通路にカソード流体バルブとが設けられており、前記カソード流体バルブの開度は開弁度が0%から100%の間において可変とされており、前記濃度低減操作は、前記カソード流体バルブの開弁度を0%と100%との間の中間位置に設定することにより実施される燃料電池の運転方法。
- [15] 請求項10において、前記燃料電池の前記カソードに繋がるカソード流体通路と、前記カソード流体通路にカソード流体バルブとが設けられており、前記濃度低減操作は、前記カソード流体バルブが閉鎖している時間と、前記カソード流体バルブが開放している時間とを交互に繰り返すことにより実施される燃料電池の運転方法。
- [16] 請求項10において、前記アノード流体が前記燃料電池の前記アノードに導入された状態で、あるいは、前記アノード流体が前記燃料電池のアノードに導入されつつ、前記濃度低減操作を実施する燃料電池の運転方法。
- [17] 請求項10において、前記起動運転において前記燃料電池の前記アノードに導入される単位時間あたりの前記アノード流体の導入流量を V_sH とし、前記定常運転において燃料電池のアノードに導入される単位時間あたりの前記アノード流体の導入流量を V_rH とすると、 $V_sH/V_rH=0.3\sim 1.0$ の範囲内である燃料電池の運転方法。
- [18] 請求項10において、前記濃度増加操作において前記カソードの電極電位の上昇速度は30ミリボルト/sec以下である燃料電池の運転方法。
- [19] 請求項10において、前記起動運転の前記濃度低減操作は、前記燃料電池の前記カソードと前記アノードとを開放回路状態に設定した状態で実施される燃料電池の運転方法。
- [20] 酸素を含むカソード流体が供給されるカソードと、水素を含むアノード流体が供給されるアノードと、前記カソードおよび前記アノードで挟持された電解質膜とを備える燃料電池を用い、前記燃料電池を起動させる起動運転を実施した後、前記燃料電池を定常運転させる燃料電池の運転方法であって、
前記起動運転において、電気抵抗値を可変にできる可変放電抵抗を前記燃料電

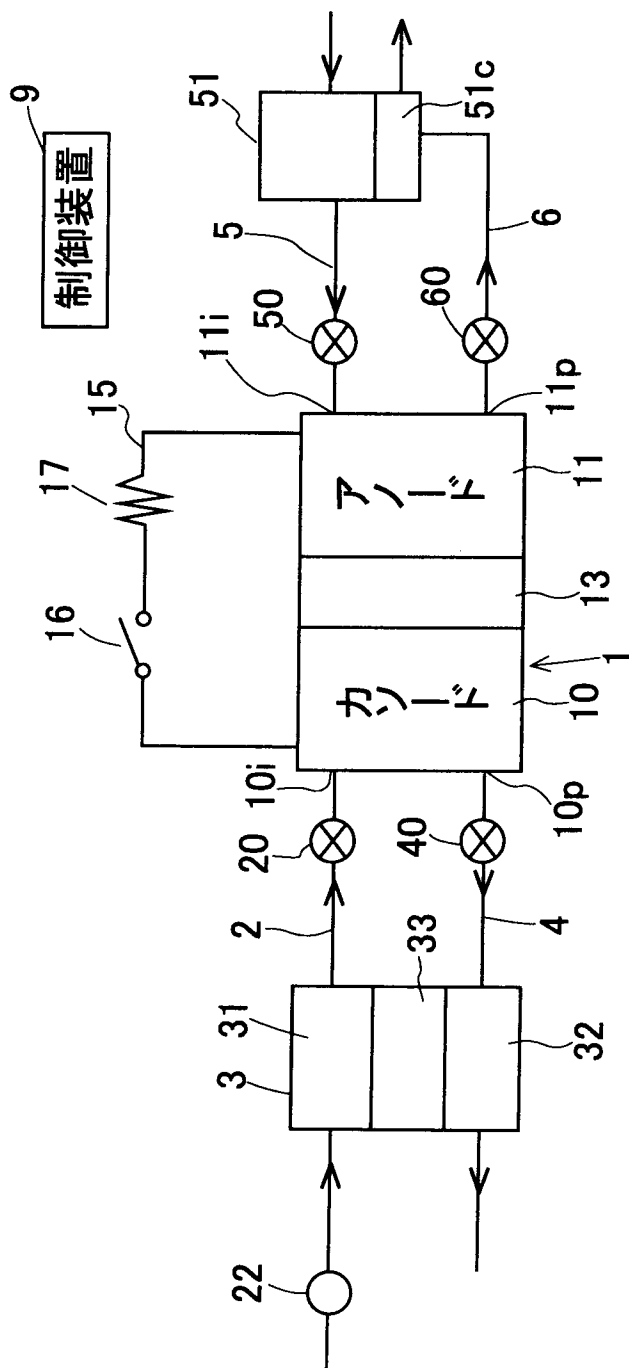
池の前記カソードと前記アノードとの間に電氣的に接続した状態で、

前記燃料電池の前記カソードに導入される酸素の濃度を、前記定常運転において前記カソードに導入される酸素の濃度よりも少なくして前記カソードの電極電位の上昇を抑える濃度低減操作を実施する燃料電池の運転方法。

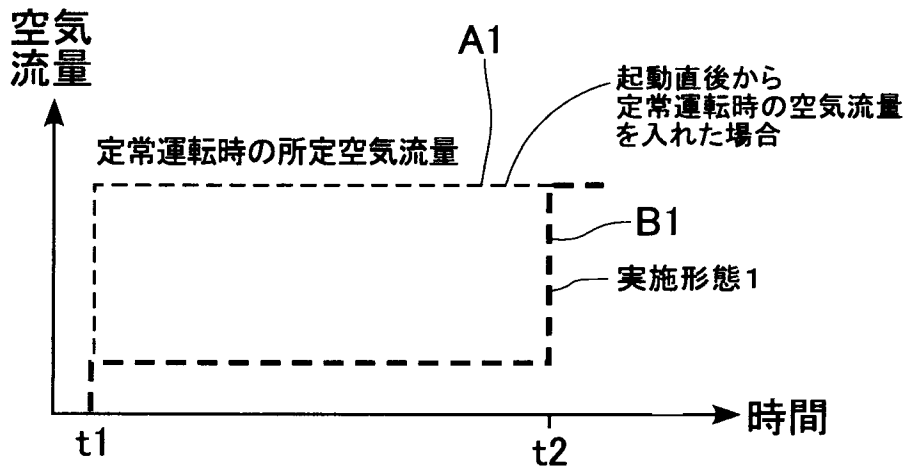
- [21] 請求項20において、前記起動運転において、前記濃度低減操作と共に、前記可変放電抵抗の電気抵抗値を次第に増加させる抵抗増加操作とを実施する燃料電池の運転方法。
- [22] 請求項20において、前記起動運転において、前記濃度低減操作を実施した後、起動開始から時間が経過するにつれて、前記カソードに導入される酸素の濃度を増加させる濃度増加操作を実施する燃料電池の運転方法。
- [23] 請求項20において、前記起動運転における前記濃度低減操作において前記カソードに導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_{sO} [モル/sec]とし、前記定常運転において前記カソードに導入される酸素の単位時間あたりのモル数を M_{rO} [モル/sec]とするととき、モル数 M_{sO} [モル/sec]は、モル数 M_{rO} [モル/sec]よりも少なくされている燃料電池の運転方法。
- [24] 請求項20において、 $M_{sO}/M_{rO}=0.0001\sim 0.5$ の範囲に設定されている燃料電池の運転方法。
- [25] 請求項20において、前記アノード流体が前記燃料電池の前記アノードに導入された状態で、あるいは、前記アノード流体が前記燃料電池のアノードに導入されつつ、前記濃度低減操作を実施する燃料電池の運転方法。
- [26] 請求項20において、前記起動運転において前記燃料電池の前記アノードに導入される単位時間あたりの前記アノード流体の導入流量を V_{sH} とし、前記定常運転において燃料電池のアノードに導入される単位時間あたりの前記アノード流体の導入流量を V_{rH} とするととき、 $V_{sH}/V_{rH}=0.3\sim 1.0$ の範囲内である燃料電池の運転方法。
- [27] 請求項20において、前記濃度増加操作において前記カソードの電極電位の上昇速度は30ミリボルト/sec以下である燃料電池の運転方法。
- [28] 請求項20において、前記可変放電抵抗は、前記燃料電池の前記カソードと前記アノ

ードとの間に電氣的に接続された外部負荷に対して電氣的に並列に配置されており、スイッチング素子によりオンオフされる燃料電池の運転方法。

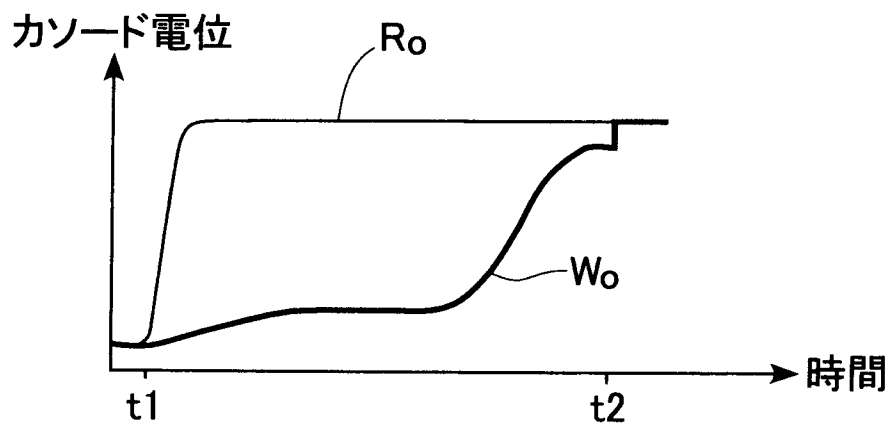
[図1]



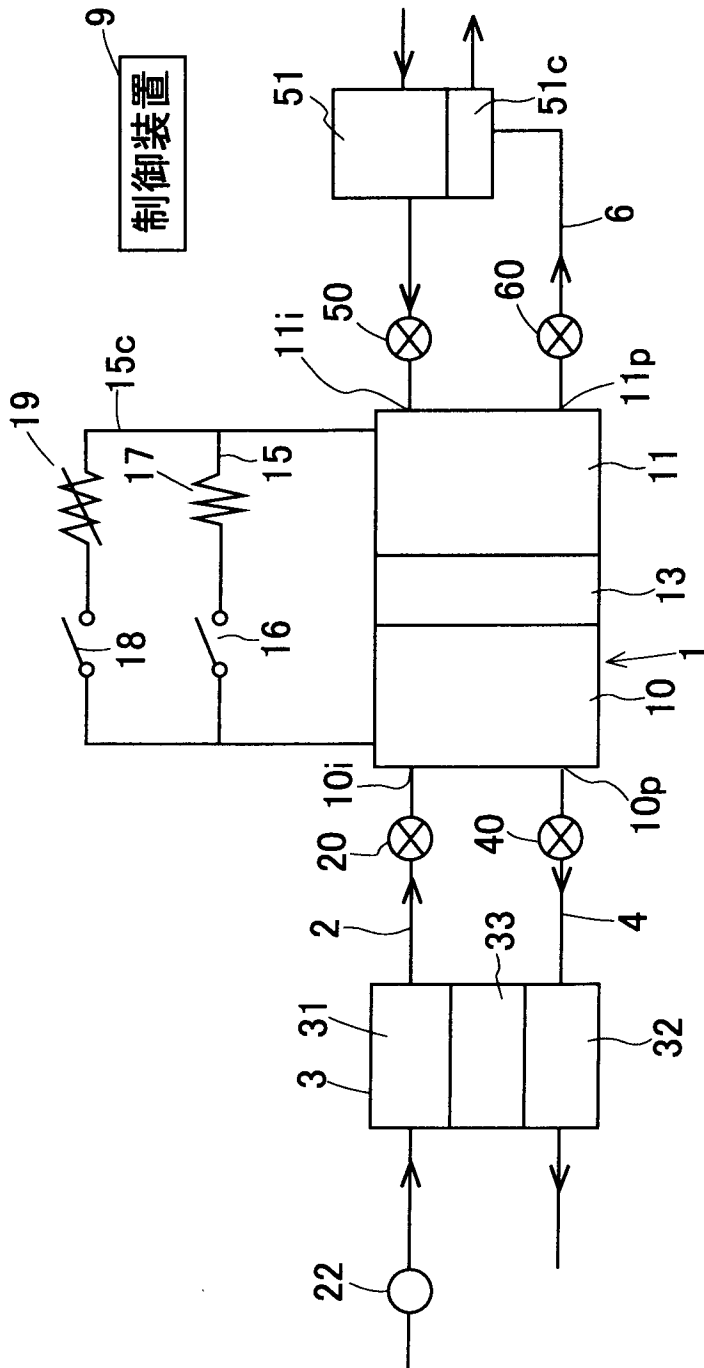
[図2A]



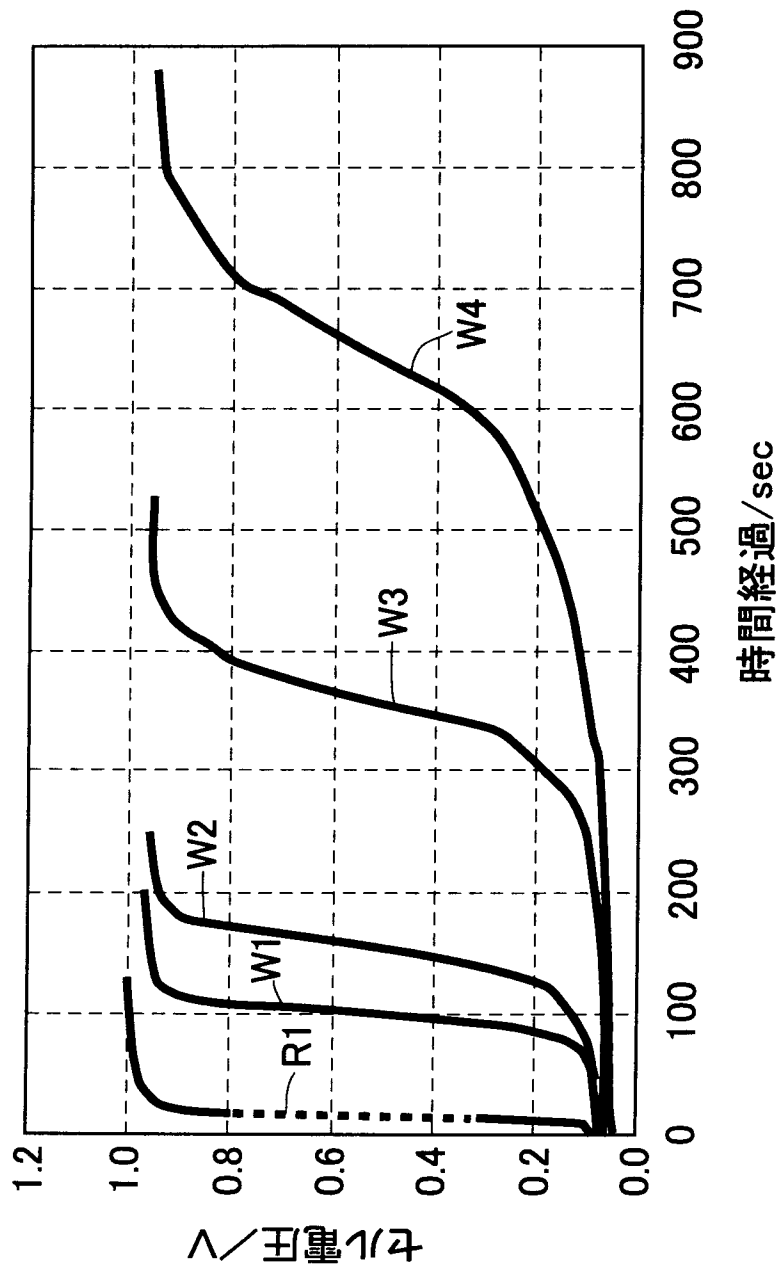
[図2B]



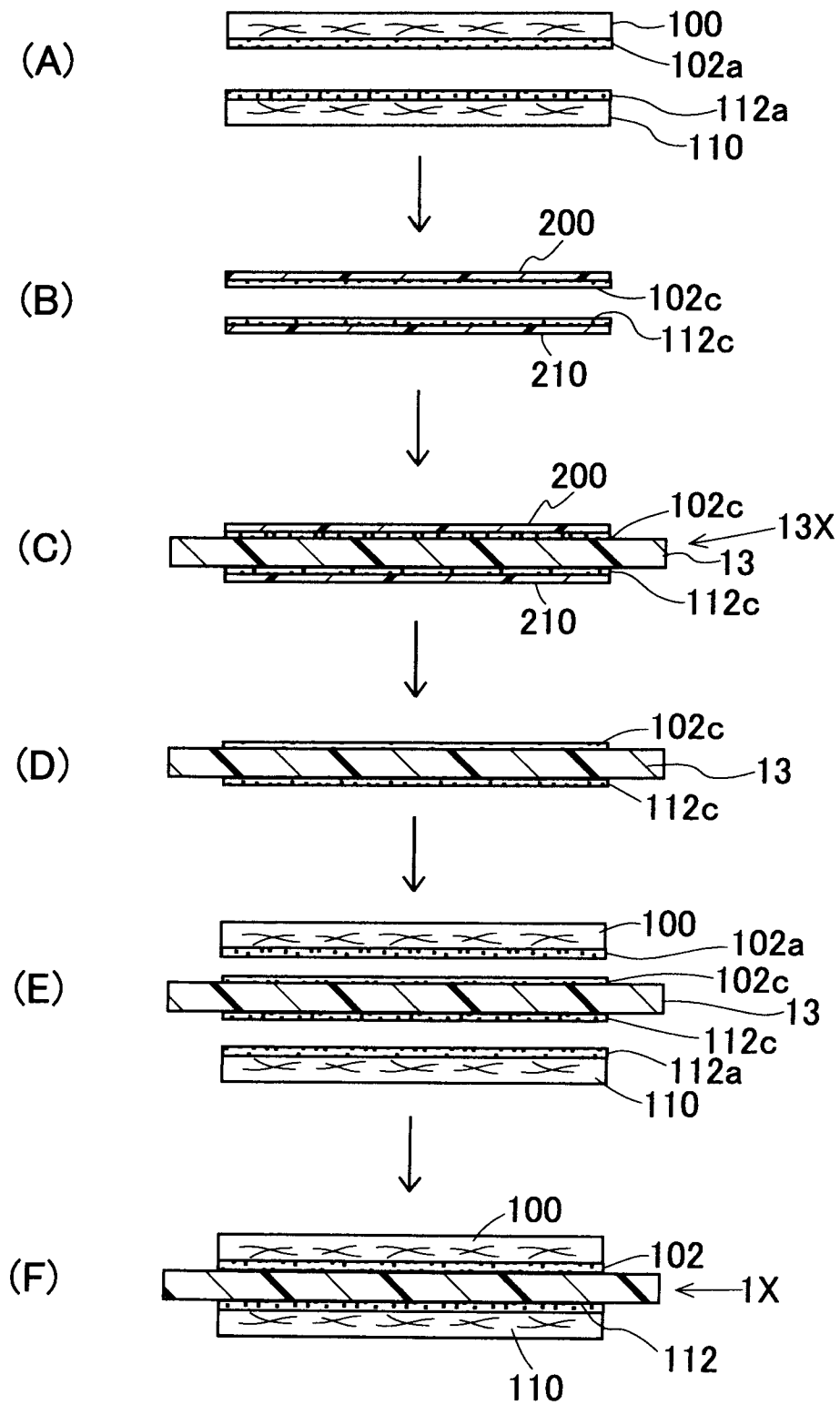
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M8/04(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n		
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 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008		
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.
X A	JP 08-008111 B1 (Fuji Electric Co., Ltd.), 29 January, 1996 (29.01.96), Claims; page 2, prior art (Family: none)	10-11 1-9,12-28
X A	JP 04-067572 A (Toshiba Corp.), 03 March, 1992 (03.03.92), Page 4, upper right column, lines 11 to 15; Fig. 2 & US 5178969 A	10 1-9,11-28
X A	JP 2006-073299 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 16 March, 2006 (16.03.06), Claims 1, 7; Par. Nos. [0031] to [0033], [0039] (Family: none)	10 1-9,11-28
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 15 December, 2008 (15.12.08)		Date of mailing of the international search report 22 December, 2008 (22.12.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065304

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-103115 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 19 April, 2007 (19.04.07), Claims 1, 3 (Family: none)	1-28
A	WO 2005/018017 A1 (UTC Power Corp.), 24 February, 2005 (24.02.05), Claim 16 & US 2005/0031917 A1 & US 2006/0083963 A1 & US 2006/0078780 A1 & US 2008/0107936 A & EP 1665427 A & WO 2005/018017 A & KR 10-2006-0119867 A & CN 1864292 A	1-28
A	JP 2004-139984 A (Equos Research Co., Ltd.), 13 May, 2004 (13.05.04), Claims 7, 10 & US 2004/0067399 A1	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065304

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065304

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

In order to satisfy the requirement of unity of invention, the inventions of claims should be so linked as to form a single general inventive concept by a special technical feature.

The inventions of claims 1-28 are linked only by a technical feature relating to "an operation method for a fuel cell including: a cathode to which a cathode fluid containing oxygen is supplied; an anode to which an anode fluid containing hydrogen is supplied; and an electrolyte film sandwiched by the cathode and the anode; wherein after performing a start operation to start the fuel cell, a stationary operation of the fuel cell is performed and during the start operation, the oxygen concentration reduction operation is performed at the cathode side."

However, this technical feature is not novel and cannot be a special technical feature since it is disclosed in JP 08-008111 B1 (Fuji Electric Co., Ltd.), 29 January 1996 (29.01.96), claims, page 2, column of [prior art] (family: none), JP 04-067572 A (Toshiba Corp.), 03 March, 1992 (03.03.92), page 4, upper right column, lines 11-15, Fig. 2 & US 5178969 A, JP 2006-073299 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 16 March, 2006 (16.03.06), claims 1, 7, paragraphs 0031-0033, 0039 (family: none).

Accordingly, there exists no special technical feature which links the inventions of claims 1-28 to form a single general inventive concept.

Consequently, it is obvious that the inventions of claims 1-28 do not satisfy the requirement of unity of invention.

Next, study has been made to decide the number of groups of inventions described in the claims which are so linked as to form a single general inventive concept.

According to the particular aspect of the inventions disclosed in the independent claims, the international application is divided at least into three groups of inventions: "a group of inventions referring to claim 1", "a group of inventions referring to claim 10", and "a group of inventions referring to claim 20."

Consequently, it can be decided that the claims of the international application includes at least the aforementioned three groups of inventions without performing a further detailed study.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M8/04(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n		
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. H01M8/04, 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008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
X A	JP 08-008111 B1 (富士電機株式会社) 1996.01.29, 特許請求の範囲、 第2頁 [従来の技術] の欄 (ファミリーなし)	10-11 1-9, 12-28
X A	JP 04-067572 A (株式会社東芝) 1992.03.03, 第4頁右上欄第11 ~15行、第2図 & US 5178969 A	10 1-9, 11-28
X A	JP 2006-073299 A (日産自動車株式会社) 2006.03.16, 請求項1、 7、段落番号0031~0033、0039 (ファミリーなし)	10 1-9, 11-28
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 15.12.2008	国際調査報告の発送日 22.12.2008	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 國島 明弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 8932

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
A	JP 2007-103115 A (日産自動車株式会社) 2007.04.19, 請求項1、 3 (ファミリーなし)	1-28
A	WO 2005/018017 A1 (ユーティシー パワー コーポレイション) 2005.02.24, 請求項16 & US 2005/0031917 A1 & US 2006/0083963 A1 & US 2006/0078780 A1 & US 2008/0107936 A & EP 1665427 A & WO 2005/018017 A & KR 10-2006-0119867 A & CN 1864292 A	1-28
A	JP 2004-139984 A (株式会社エクス・リサーチ) 2004.05.13, 請 求項7、10 & US 2004/0067399 A1	1-28

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。
別紙（特別ページ）参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるため、特別の技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲第1項-第28項に記載されている一群の発明は、「酸素を含むカソード流体が供給されるカソードと、水素を含むアノード流体が供給されるアノードと、前記カソードおよび前記アノードで挟持された電解質膜とを備える燃料電池を用い、前記燃料電池を起動させる起動運転を実施した後、前記燃料電池を定常運転させる燃料電池の運転方法であって、前記起動運転において、カソード側の酸素濃度低減操作を実施する」という事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項が特別な技術的事項とはなり得ないことは、JP 08-008111 B1 (富士電機株式会社) 1996.01.29, 特許請求の範囲、第2頁〔従来の技術〕の欄(ファミリーなし)、JP 04-067572 A (株式会社東芝) 1992.03.03, 第4頁右上欄第11~15行、第2図 & US 5178969 A、JP 2006-073299 A (日産自動車株式会社) 2006.03.16, 請求項1、7、段落番号0031~0033、0039 (ファミリーなし)に開示されているから、新規でないことが明らかになった。

そうすると、請求の範囲第1項-第28項に記載されている一群の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。

よって、請求の範囲第1項-第28項に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明群の数、すなわち、発明の数につき検討する。

独立請求の範囲に記載されている発明の特定の態様からすると、この国際出願の請求の範囲には、「請求の範囲1を引用する群」、「請求の範囲10を引用する群」、「請求の範囲20を引用する群」に区分される少なくとも3個の発明が記載されている。

そうすると、この国際出願の請求の範囲には、以下詳細な検討をするまでもなく、少なくとも、上記3個の発明が記載されていると認める。