

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4811704号
(P4811704)

(45) 発行日 平成23年11月9日(2011.11.9)

(24) 登録日 平成23年9月2日(2011.9.2)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 3/32 (2006.01)

C O 1 B 3/32 A

H O 1 M 8/06 (2006.01)

H O 1 M 8/06 R

C 2 5 B 1/10 (2006.01)

C 2 5 B 1/10

C 2 5 B 15/08 (2006.01)

C 2 5 B 15/08 3 O 2

H O 1 M 8/10 (2006.01)

H O 1 M 8/10

請求項の数 34 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2005-148774 (P2005-148774)
 (22) 出願日 平成17年5月20日(2005.5.20)
 (65) 公開番号 特開2006-324221 (P2006-324221A)
 (43) 公開日 平成18年11月30日(2006.11.30)
 審査請求日 平成20年4月3日(2008.4.3)

(73) 特許権者 507151526
 株式会社 G S ユアサ
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地
 (74) 代理人 100127513
 弁理士 松本 悟
 (72) 発明者 奥山 良一
 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
 株式会社 ユアサ コーポレーション内
 (72) 発明者 山本 好浩
 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
 株式会社 ユアサ コーポレーション内
 (72) 発明者 芦田 勝二
 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
 株式会社 ユアサ コーポレーション内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パッシブ型水素製造装置及びこれを用いたパッケージ型燃料電池発電装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造セルを有し、前記水素製造セルが、隔膜、前記隔膜の一方の面に設けた燃料極、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段、前記隔膜の他方の面に設けた酸化極、前記酸化極に酸化剤を供給する手段からなり、前記酸化極に酸化剤を供給する手段が前記酸化剤を流すための流路溝を設けたセパレータで、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段が前記燃料を流すための流路溝を設けたセパレータで、前記両セパレータの流路溝を対向する同じ位置よりずらした位置に設けたものであって、かつ前記燃料極側から水素を含むガスを発生させて取り出す手段を備え、前記有機物と水を含む燃料を毛管力又は重力落下によって前記燃料極に供給することを特徴とするパッシブ型水素製造装置。

【請求項 2】

有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造セルを有し、前記水素製造セルが、隔膜、前記隔膜の一方の面に設けた燃料極、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段、前記隔膜の他方の面に設けた酸化極、前記酸化極に酸化剤を供給する手段からなり、前記酸化極に酸化剤を供給する手段が前記酸化剤を流すための流路溝を設けたセパレータで、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段が前記燃料を流すための流路溝を設けたセパレータで、前記両セパレータの流路溝を対向する同じ位置よりずらした位置に設けたものであって、かつ前記燃料極側から水素を含むガスを発生させて取り出す手段を備え、前記酸化剤を空気とし自然拡散又は自然対流によって前記酸化極に

10

20

供給することを特徴とするパッシブ型水素製造装置。

【請求項 3】

前記酸化極である空気極に面して空気取り入れ口を有し、前記空気取り入れ口に調整バルブを有することを特徴とする請求項 2 に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 4】

前記酸化極である空気極に面してスライド式空気取り入れ口を有することを特徴とする請求項 2 に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 5】

前記自然拡散又は自然対流を補助するためのファンを有することを特徴とする請求項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

10

【請求項 6】

有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造セルを有し、前記水素製造セルが、隔膜、前記隔膜の一方の面に設けた燃料極、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段、前記隔膜の他方の面に設けた酸化極、前記酸化極に酸化剤を供給する手段からなり、前記酸化極に酸化剤を供給する手段が前記酸化剤を流すための流路溝を設けたセパレータで、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段が前記燃料を流すための流路溝を設けたセパレータで、前記両セパレータの流路溝を対向する同じ位置よりずらした位置に設けたものであって、かつ前記燃料極側から水素を含むガスを発生させて取り出す手段を備え、前記酸化剤を過酸化水素を含む液体とし毛管力又は重力落下によって前記酸化極に供給することを特徴とするパッシブ型水素製造装置。

20

【請求項 7】

前記水素製造セルから外部に電気エネルギーを取り出す手段及び前記水素製造セルに外部から電気エネルギーを印加する手段を有しない開回路であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 8】

前記燃料極を負極とし前記酸化極を正極として外部に電気エネルギーを取り出す手段を有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 9】

前記燃料極をカソードとし前記酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加する手段を有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

30

【請求項 10】

前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が 200 ~ 1000 mVであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 11】

前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が 300 ~ 800 mVであることを特徴とする請求項 7 に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 12】

前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が 200 ~ 600 mVであることを特徴とする請求項 8 に記載のパッシブ型水素製造装置。

40

【請求項 13】

前記取り出す電気エネルギーを調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び / 又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 8 又は 12 に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 14】

前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が 300 ~ 1000 mVであることを特徴とする請求項 9 に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 15】

前記印加する電気エネルギーを調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び / 又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 9 又は 1

50

4 に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 1 6】

前記燃料極と前記酸化極との間の電圧を調整することにより、前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1 ～ 1 5 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 1 7】

前記酸化剤の供給量を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び / 又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1 ～ 1 6 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 1 8】

前記酸化剤の濃度を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び / 又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1 ～ 1 7 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 1 9】

前記有機物を含む燃料の供給量を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び / 又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1 ～ 1 8 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 2 0】

前記有機物を含む燃料の濃度を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び / 又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1 ～ 1 9 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 2 1】

運転温度が 1 0 0 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 2 0 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 2 2】

前記運転温度が 3 0 ～ 9 0 であることを特徴とする請求項 2 1 に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 2 3】

前記燃料極に供給する前記有機物がアルコール、アルデヒド、カルボン酸、及びエーテルよりなる群から選択される一種又は二種以上の有機物であることを特徴とする請求項 1 ～ 2 2 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 2 4】

前記アルコールがメタノールであることを特徴とする請求項 2 3 に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 2 5】

前記隔膜がプロトン導電性固体電解質膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 2 4 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 2 6】

前記プロトン導電性固体電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系固体電解質膜であることを特徴とする請求項 2 5 に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 2 7】

前記燃料極の触媒が白金 - ルテニウム合金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする請求項 1 ～ 2 6 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 2 8】

前記酸化極の触媒が白金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする請求項 1 ～ 2 7 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 2 9】

前記有機物を含む燃料の循環手段を設けたことを特徴とする請求項 1 ～ 2 8 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 3 0】

前記水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を設けたことを特徴とする請求項 1 ～ 29 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置。

【請求項 31】

請求項 1 ～ 30 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置をパッシブ型固体高分子型燃料電池と接続して、パッシブ型固体高分子型燃料電池の燃料極にパッシブ型水素製造装置で製造した前記水素を含むガスを供給することを特徴とするパッケージ型燃料電池発電装置。

【請求項 32】

請求項 1 ～ 30 のいずれか一項に記載のパッシブ型水素製造装置をアクティブ型固体高分子型燃料電池と接続して、アクティブ型固体高分子型燃料電池の燃料極にパッシブ型水素製造装置で製造した前記水素を含むガスを供給することを特徴とするパッケージ型燃料電池発電装置。

10

【請求項 33】

前記水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を設けたことを特徴とする請求項 31 又は 32 に記載のパッケージ型燃料電池発電装置。

【請求項 34】

前記二酸化炭素吸収部をパッシブ型固体高分子型燃料電池の燃料極の近傍に設けたことを特徴とする請求項 33 に記載のパッケージ型燃料電池発電装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、有機物を含む燃料を低温で分解し水素を含むガスを製造するためのパッシブ型水素製造装置及びこれを用いたパッケージ型燃料電池発電装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機物を含む燃料を低温で分解し水素を含むガスを製造する技術として、電気化学的応により水素を発生させる方法及び装置が知られており、また、そのような電気化学的方法により発生した水素を利用した燃料電池が知られている（特許文献 1 ～ 4 参照）。

【特許文献 1】特許第 3328993 号公報

【特許文献 2】特許第 3360349 号公報

30

【特許文献 3】米国特許第 6,299,744 号明細書、米国特許第 6,368,492 号明細書、米国特許第 6,432,284 号明細書、米国特許第 6,533,919 号明細書、米国特許公開 2003/0226763 号公報

【特許文献 4】特開 2001-297779 号公報

【0003】

特許文献 1 には、「陽イオン交換膜の対向する両面に 1 対の電極を設け、一方に設けられた触媒を含む電極に、メタノールと水を少なくとも含む燃料を接触させ、前記 1 対の電極に電圧を印加して前記電極から電子を取出すことによって前記電極上で前記メタノールおよび水から水素イオンを発生させる反応を進行させ、発生させた前記水素イオンを、前記陽イオン交換膜の対向する 1 対の面の他方に設けられた電極において、電子の供給により水素分子に変換することを特徴とする、水素発生方法。」（請求項 1）の発明が記載され、また、燃料用電極に燃料であるメタノールとともに水または水蒸気を供給し、外部回路を通じて、燃料用電極から電子を引き抜くように電圧を印加することにより、燃料用電極で、 $\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+$ の反応を進行させ、このようにして発生した水素イオンを、陽イオン交換膜を通過させ、対向電極側で、 $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2$ により、水素を選択的に生成させることが示されており（段落 [0033] ～ [0038]）、さらに、特許文献 2 には、このような方法で発生させた水素を利用する燃料電池の発明が記載されている（段落 [0052] ～ [0056]）。

40

特許文献 1 及び 2 に記載された発明によれば、低温度で水素を発生させることができる（特許文献 1 の段落 [0042]、特許文献 2 の段落 [0080]）が、水素を発生させ

50

るためには、電圧を印加する必要があるが、また、水素が発生するのは燃料用電極（燃料極）の対向電極側であり、対向電極に酸化剤を供給するものではないから、本発明のパッシブ型水素製造装置とは明らかに異なる。

【 0 0 0 4 】

特許文献 3 に記載された発明も、特許文献 1 及び 2 に記載された発明と同様に、燃料極であるアノード 1 1 2 で生成したプロトンが隔膜 1 1 0 を透過して、対極であるカソード 1 1 4 で水素が発生するものであるが、燃料極をアノードとし対極をカソードとして直流電源 1 2 0 から電圧を印加し、メタノール等の有機物燃料をポンプ 1 3 0 でアノード（燃料極）1 1 2 に供給して電気分解するものであり、また、水素が発生するのは燃料極の対極側であり、対極に酸化剤を供給するものではないから、本発明のパッシブ型水素製造装置とは明らかに異なる。

10

【 0 0 0 5 】

特許文献 4 には、燃料電池システムにおいて、水素を発生する水素発生極を設けること（請求項 1）が記載されているが、「多孔質電極（燃料極）1 にアルコールと水を含む液体燃料を供給し、反対側のガス拡散電極（酸化剤極）2 に空気を供給し、多孔質電極 1 の端子とガス拡散電極 2 の端子との間に負荷をつなぐと、通常の燃料電池の機能を有する M E A 2 の正極であるガス拡散電極 2 から負荷を介して多孔質電極 1 に正の電位が印加されるような電氣的つながりができる。その結果、アルコールは水と反応して炭酸ガスと水素イオンが生成し、生成した水素イオンは電解質層 5 を経由して、中央のガス拡散電極 6 で水素ガスとして発生する。ガス拡散電極 6 では、もう一つの電解質層 7 との界面で電極反応が起こり、再び水素イオンとなって電解質層 7 中を移動し、ガス拡散電極 2 に到達する。ガス拡散電極 2 では、空気中の酸素と反応して水が生成する。」（段落 [0 0 0 7]）と記載されているから、燃料電池によって発生させた電気エネルギーを用いて水素発生極（ガス拡散電極 6）で水素を発生させ、これを燃料電池に供給するものであり、また、水素が発生するのは燃料極の対極側であるという点では、特許文献 1 ~ 3 と同じである。

20

【 0 0 0 6 】

また、プロトン伝導膜（イオン伝導体）を介してアノード（電極 A）とカソード（電極 B）とが形成された隔膜を備えた反応装置を用いて、電圧を印加し、若しくは印加しないで、又は電気エネルギーを取り出しながら、アルコール（メタノール）を酸化する方法の発明（特許文献 5 及び 6 参照）も知られているが、いずれも、アルコールを電気化学セルを用いて酸化させるプロセス（生成物は、炭酸ジエステル、ホルマリン、蟻酸メチル、ジメトキシメタン等）に関するものであり、アルコールからみて還元物である水素を発生させるプロセスではない。

30

【特許文献 5】特開平 6 - 7 3 5 8 2 号公報（請求項 1 ~ 3、段落 [0 0 5 0]）

【特許文献 6】特開平 6 - 7 3 5 8 3 号公報（請求項 1、8、段落 [0 0 0 6]、[0 0 1 9]）

【 0 0 0 7 】

そして、上記いずれの技術も、メタノール等の液体燃料をポンプ等により強制的に燃料極に供給するものであるから、このポンプ等の駆動のための補機エネルギーを必要とするものであった。また、そのために、システムの小型化に限界があった。

40

【 0 0 0 8 】

さらに、液体燃料直接供給形燃料電池（直接メタノール型燃料電池）については、液体燃料を毛細管作用（毛管力）や重力落下によって燃料極に供給することが公知であり（例えば、特許文献 7、8 及び 1 0 参照）、また、空気を自然拡散や自然対流によって空気極に供給することが公知である（例えば、特許文献 9 及び 1 1 参照）。

【特許文献 7】特開昭 5 9 - 6 6 0 6 6 号公報

【特許文献 8】特開平 6 - 1 8 8 0 0 8 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 3 - 2 7 2 6 9 7 号公報

【特許文献 1 0】特開 2 0 0 3 - 2 8 8 9 1 8 号公報

【特許文献 1 1】特開 2 0 0 4 - 2 5 3 1 9 7 号公報

50

【 0 0 0 9 】

特許文献 7 ～ 1 1 に記載された発明によれば、液体燃料を燃料極に供給するためのポンプや空気を空気極に供給するためのブローが不要になり、小型で、補機エネルギーを必要としないパッシブ型の直接メタノール型燃料電池が得られるが、いずれも、燃料電池に関するもので、水素製造装置に適用することを示唆するものではない。

【 0 0 1 0 】

また、直接メタノール型燃料電池 (D M F C) に関して、開回路で酸素欠乏状態の場合に、単一セル内で、電池反応と電解反応が共存し、酸化極で $\text{C H}_3\text{O H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$ の反応、燃料極で $6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{H}_2$ の反応が生じ、燃料極側から水素が発生することが非特許文献 1 及び 2 には示されているが、非特許文献 1 の論文は、「水素の発生は、運転中のセルにおける電力のアウトプットを減少させるばかりでなく、開回路状態で燃料を連続的に消費するので、D M F C が運転中及び待機中のいずれの時でも、カソードに酸素を十分かつ一定に供給し続けることが重要である」と結論付け、非特許文献 2 の論文も、「大きな M E A 面積を有する D M F C については、システムのシャットダウン及びスタートアップによって引き起こされる水素の蓄積に注意する必要がある」と結論付けているから、いずれも、水素の製造を意図するものではない。

【非特許文献 1】Electrochemical and Solid-State Letters, 8(1)A52-A54(2005)

【非特許文献 2】Electrochemical and Solid-State Letters, 8(4)A211-A214(2005)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本発明は、上記のような問題を解決するものであり、低温で水素を含むガスを製造することができ、しかも、小型で、補機エネルギーを必要としないパッシブ型水素製造装置及びこれを用いたパッケージ型燃料電池発電装置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】

【 0 0 1 2 】

上記課題を解決するために、本発明においては、以下の手段を採用する。

(1) 有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造セルを有し、前記水素製造セルが、隔膜、前記隔膜の一方の面に設けた燃料極、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段、前記隔膜の他方の面に設けた酸化極、前記酸化極に酸化剤を供給する手段からなり、前記酸化極に酸化剤を供給する手段が前記酸化剤を流すための流路溝を設けたセパレータで、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段が前記燃料を流すための流路溝を設けたセパレータで、前記両セパレータの流路溝を対向する同じ位置よりずらした位置に設けたものであって、かつ前記燃料極側から水素を含むガスを発生させて取り出す手段を備え、前記有機物と水を含む燃料を毛管力又は重力落下によって前記燃料極に供給することを特徴とするパッシブ型水素製造装置。

(2) 有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造セルを有し、前記水素製造セルが、隔膜、前記隔膜の一方の面に設けた燃料極、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段、前記隔膜の他方の面に設けた酸化極、前記酸化極に酸化剤を供給する手段からなり、前記酸化極に酸化剤を供給する手段が前記酸化剤を流すための流路溝を設けたセパレータで、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段が前記燃料を流すための流路溝を設けたセパレータで、前記両セパレータの流路溝を対向する同じ位置よりずらした位置に設けたものであって、かつ前記燃料極側から水素を含むガスを発生させて取り出す手段を備え、前記酸化剤を空気とし自然拡散又は自然対流によって前記酸化極に供給することを特徴とするパッシブ型水素製造装置。

(3) 前記酸化極である空気極に面して空気取り入れ口を有し、前記空気取り入れ口に調整バルブを有することを特徴とする前記 (2) のパッシブ型水素製造装置。

(4) 前記酸化極である空気極に面してスライド式空気取り入れ口を有することを特徴とする前記 (2) のパッシブ型水素製造装置。

(5) 前記自然拡散又は自然対流を補助するためのファンを有することを特徴とする前記

10

20

30

40

50

(2) ~ (4) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(6) 有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造セルを有し、前記水素製造セルが、隔膜、前記隔膜の一方の面に設けた燃料極、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段、前記隔膜の他方の面に設けた酸化極、前記酸化極に酸化剤を供給する手段からなり、前記酸化極に酸化剤を供給する手段が前記酸化剤を流すための流路溝を設けたセパレータで、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段が前記燃料を流すための流路溝を設けたセパレータで、前記両セパレータの流路溝を対向する同じ位置よりずらした位置に設けたものであって、かつ前記燃料極側から水素を含むガスを発生させて取り出す手段を備え、前記酸化剤を過酸化水素を含む液体とし毛管力又は重力落下によって前記酸化極に供給することを特徴とするパッシブ型水素製造装置。

10

(7) 前記水素製造セルから外部に電気エネルギーを取り出す手段及び前記水素製造セルに外部から電気エネルギーを印加する手段を有しない開回路であることを特徴とする前記(1) ~ (6) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(8) 前記燃料極を負極とし前記酸化極を正極として外部に電気エネルギーを取り出す手段を有することを特徴とする前記(1) ~ (6) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(9) 前記燃料極をカソードとし前記酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加する手段を有することを特徴とする前記(1) ~ (6) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(10) 前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が200 ~ 1000 mVであることを特徴とする前記(1) ~ (6) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

20

(11) 前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が300 ~ 800 mVであることを特徴とする前記(7) のパッシブ型水素製造装置。

(12) 前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が200 ~ 600 mVであることを特徴とする前記(8) のパッシブ型水素製造装置。

(13) 前記取り出す電気エネルギーを調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び/又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(8) 又は(12) のパッシブ型水素製造装置。

(14) 前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が300 ~ 1000 mVであることを特徴とする前記(9) のパッシブ型水素製造装置。

30

(15) 前記印加する電気エネルギーを調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び/又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(9) 又は(14) のパッシブ型水素製造装置。

(16) 前記燃料極と前記酸化極との間の電圧を調整することにより、前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(1) ~ (15) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(17) 前記酸化剤の供給量を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び/又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(1) ~ (16) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(18) 前記酸化剤の濃度を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び/又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(1) ~ (17) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

40

(19) 前記有機物を含む燃料の供給量を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び/又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(1) ~ (18) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(20) 前記有機物を含む燃料の濃度を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び/又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(1) ~ (19) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(21) 運転温度が100 以下であることを特徴とする前記(1) ~ (20) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

50

(2 2) 前記運転温度が 3 0 ~ 9 0 であることを特徴とする前記 (2 1) のパッシブ型水素製造装置。

(2 3) 前記燃料極に供給する前記有機物がアルコール、アルデヒド、カルボン酸、及びエーテルよりなる群から選択される一種又は二種以上の有機物であることを特徴とする前記 (1) ~ (2 2) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(2 4) 前記アルコールがメタノールであることを特徴とする前記 (2 3) のパッシブ型水素製造装置。

(2 5) 前記隔膜がプロトン導電性固体電解質膜であることを特徴とする前記 (1) ~ (2 4) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(2 6) 前記プロトン導電性固体電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系固体電解質膜であることを特徴とする前記 (2 5) のパッシブ型水素製造装置。

(2 7) 前記燃料極の触媒が白金 - ルテニウム合金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする前記 (1) ~ (2 6) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(2 8) 前記酸化極の触媒が白金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする前記 (1) ~ (2 7) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(2 9) 前記有機物を含む燃料の循環手段を設けたことを特徴とする前記 (1) ~ (2 8) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(3 0) 前記水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を設けたことを特徴とする前記 (1) ~ (2 9) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置。

(3 1) 前記 (1) ~ (3 0) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置をパッシブ型固体高分子型燃料電池と接続して、パッシブ型固体高分子型燃料電池の燃料極にパッシブ型水素製造装置で製造した前記水素を含むガスを供給することを特徴とするパッケージ型燃料電池発電装置。

(3 2) 前記 (1) ~ (3 0) のいずれか一のパッシブ型水素製造装置をアクティブ型固体高分子型燃料電池と接続して、アクティブ型固体高分子型燃料電池の燃料極にパッシブ型水素製造装置で製造した前記水素を含むガスを供給することを特徴とするパッケージ型燃料電池発電装置。

(3 3) 前記水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を設けたことを特徴とする前記 (3 1) 又は (3 2) のパッケージ型燃料電池発電装置。

(3 4) 前記二酸化炭素吸収部をパッシブ型固体高分子型燃料電池の燃料極の近傍に設けたことを特徴とする前記 (3 3) のパッケージ型燃料電池発電装置。

【 0 0 1 3 】

ここで、前記 (1)、(2)、(6) ~ (9) のパッシブ型水素製造装置は、水素製造セルに燃料及び酸化剤を供給する手段を有している。また、この外に、前記 (8) の場合は、水素製造セルから電気エネルギーを取り出すための放電制御手段を有しており、前記 (9) の場合は、水素製造セルに電気エネルギーを印加するための電解手段を有している。前記 (7) の場合は、水素製造セルから電気エネルギーを取り出すための放電制御手段及び水素製造セルに電気エネルギーを印加するための電解手段を有しない開回路のものである。そして、前記 (1)、(2) 及び (6) のパッシブ型水素製造装置は、前記 (7) ~ (9) のパッシブ型水素製造装置を包含するものである。さらに、これらの水素製造装置は、水素製造セルの電圧及び / 又は水素を含むガスの発生量をモニターして、燃料及び酸化剤の供給量若しくは濃度、並びに取り出す電気エネルギー (前記 (8) の場合) 又は印加する電気エネルギー (前記 (9) の場合) をコントロールする機能を有している。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

本発明のパッシブ型水素製造装置を採用することにより、室温から 1 0 0 以下という従来の改質温度と比較して格段に低い温度で燃料を改質することができるので、改質に必要なエネルギーが少なくすみ、また、生成した水素を含むガスに空気中の窒素が混入しないか又は非常に混入量が少なく、かつ、C O が含まれないので、比較的高い水素濃度のガスが得られ、C O 除去工程が不要であるという効果を奏する。

10

20

30

40

50

また、本発明のパッシブ型水素製造装置は、水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給することなく、水素を発生させることもできるが、電気エネルギーを取り出す手段を有する場合であっても、外部から電気エネルギーを印加する手段を備えている場合であっても、水素を発生させることができる。

電気エネルギーを取り出す手段を有する場合には、その電気エネルギーを有効に利用することができる。

外部から電気エネルギーを印加する手段を備えている場合でも、水素製造セルに外部から少量の電気エネルギーを供給することにより、投入した電気エネルギー以上の水素を発生することができるという効果を奏する。

さらに、いずれの場合であっても、水素製造セルの電圧及び又は水素を含むガスの発生量をモニターすることによってプロセスコントロールが可能となり、水素製造装置のコンパクト化を図ることができるので、装置のコストが低減できるという効果を奏する。

また、液体燃料を燃料極に供給するためのポンプや空気を空気極に供給するためのブローが不要になるから、補機エネルギーが節約でき、水素製造装置をさらに小型にすることができるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に、本発明を実施するための最良の形態を例示する。

特に、本発明のパッシブ型水素製造装置は、基本的に新規なものであり、以下に述べるのは、あくまでも一形態にすぎず、これにより本発明が限定されるものではない。

【0016】

図1(a)～図1(c)に、本発明のパッシブ型水素製造装置の例を示す。

この例は、有機物と水を含む燃料を毛管力によって、水素製造セルの燃料極に供給する手段を有するものである。

水素製造セル(10)の構造は、隔膜(11)の一方の面に燃料極(12)を設け、燃料極(12)に有機物と水を含む燃料(メタノール水溶液)を供給するための流路(13)を備え、かつ、隔膜(11)の他方の面に酸化極(14)を設け、酸化極(14)に酸化剤(空気)を供給するための流路(15)を備えたものである。

流路(13)は燃料極(12)の隔膜(11)と接していない面にカーボン製の多孔板(31)を配することによって、流路(15)は酸化極(14)の隔膜(11)と接していない面にカーボン製の多孔板(32)を配することによって設ける。

本発明のパッシブ型水素製造装置においては、燃料を供給するための流路(13)に、例えば、紙、木綿、合成繊維、アスベスト、ガラス等の有機あるいは無機繊維材料を基材とした毛管材料(多孔体)からなる部材(17)を配し、その毛管材料の毛管力で燃料を燃料カートリッジ(16)から上方向に吸い上げて燃料極(12)に供給する。

【0017】

燃料を毛管力によって供給する代わりに、重力落下によって供給することもできる。

重力落下の場合には、燃料カートリッジ(16)を上部に設け、燃料誘導部を介して、燃料を落下させることにより燃料極に供給する。

燃料の供給量は、重力落下の場合には、燃料タンクの位置を変更したり、燃料タンクの出口部分に弁構造を設けること等によって調整することができ、毛管力の場合には、毛細管材料の材質を変更すること等によって調整することができる。

【0018】

また、酸化剤として過酸化水素を含む液体を使用する場合にも、有機物を含む燃料と水の場合と同様に毛管力又は重力落下によって過酸化水素を含む液体を酸化極に供給することができる。

特に、過酸化水素を含む液体の場合には、後述する実施例のように、その供給量が変化することによって水素を含むガスの発生量が大きく異なるから、上記のような手段で供給量を調整することによって最適な水素発生量となるように調整することが好ましい。

【0019】

10

20

30

40

50

さらに、本発明のパッシブ型水素製造装置は、酸化剤が空気の場合には、図 1 (a) ~ 図 1 (e) に示すように、自然拡散又は自然対流によって空気を酸化極（空気極）に供給することができる。

酸化剤ガスとしての空気を大気より自然拡散又は自然対流によって導入するための空気取り入れ口（ 1 8 ）を少なくとも一つ有する。なお、図 1 (d) 及び (e) には、多数の空気取り入れ口を有するものが示されている。

【 0 0 2 0 】

後述する実施例のように、空気の供給量が変化することによって水素を含むガスの発生量が大きく異なるから、空気取り入れ口（ 1 8 ）の入口の一部又は全部に調整バルブ（ 1 9 ）を設けるか、又は、空気取り入れ口（ 1 8 ）にスライド部材（ 2 0 ）を設け、スライド式空気取り入れ口とすることにより、最適な水素発生量となるように調整することが好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明のパッシブ型水素製造装置は、自然拡散又は自然対流によって空気を空気極に供給するものであるから、空気を空気極に供給するためのブロア等の補機を必要としないものであるが、自然拡散又は自然対流を補助するためのファン（ 2 1 ）を設けてもよい。

【 0 0 2 2 】

本発明のパッシブ型水素製造装置に使用する水素製造セルは、上記のように、隔膜（ 1 1 ）と、隔膜（ 1 1 ）の一方の面に設けた燃料極（ 1 2 ）と、隔膜（ 1 1 ）の他方の面に設けた酸化極（ 1 4 ）とを基本的な構成としている。例えば、このような構成のものとして、直接メタノール型燃料電池で採用されているような M E A （電解質 / 電極接合体）を採用することができる。

【 0 0 2 3 】

M E A の作製方法は限定されるものではないが、燃料極と空気極をホットプレスによって隔膜の両面に接合する従来と同様の方法で作製することができる。

また、前述した多孔板（ 3 1 ）、（ 3 2 ）に代えて、従来の直接メタノール型燃料電池と同様に、M E A の燃料極上には燃料を供給するためのマニホールドとそれを流すための流路溝を有する燃料極セパレータを設け、酸化極（空気極）上には酸化剤（空気）を供給するためのマニホールドとそれを流すための流路溝を有する酸化極（空気極）セパレータを設けてもよい。

【 0 0 2 4 】

隔膜としては、燃料電池において高分子電解質膜として使用されているプロトン導電性固体電解質膜を用いることができる。プロトン導電性固体電解質膜としては、デュボン社のナフィオン膜等のスルホン酸基を持つパーフルオロカーボンスルホン酸系膜が好ましい。

【 0 0 2 5 】

燃料極及び酸化極（空気極）は、導電性を有し、触媒活性を有する電極であることが好ましく、例えば、ガス拡散層に、炭素粉末等からなる担体上に担持させた触媒と P T F E 樹脂等の結着剤とナフィオン溶液等のイオン導電性を付与するための物質とを含有する触媒ペーストを塗布し乾燥して作製することができる。

ガス拡散層としては、撥水処理を行ったカーボンペーパー等からなるものが好ましい。

燃料極触媒としては、任意のものを使用できるが、白金 - ルテニウム合金を炭素粉末に担持したものが好ましい。

空気極触媒としては、任意のものを使用できるが、白金を炭素粉末に担持したものが好ましい。

【 0 0 2 6 】

上記のような構成の水素製造セルを備えた水素製造装置において、燃料極にメタノール水溶液等の有機物を含む燃料を供給し、酸化極（空気極）に空気、酸素、過酸化水素等の酸化剤を供給すると、特定の条件下で、燃料極に水素を含むガスが発生する。

【 0 0 2 7 】

本発明のパッシブ型水素製造装置の水素発生方法は、従来の水素発生方法とは全く異なるものであり、また、現時点ではそのメカニズムを説明することは困難である。以下に現時点での推定を示すが、全く新規な反応が生じている可能性も否定はできない。

【 0 0 2 8 】

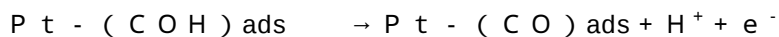
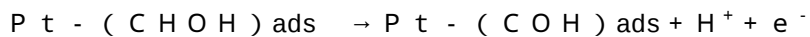
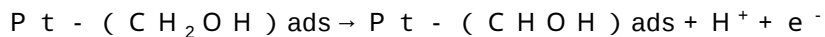
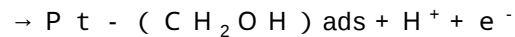
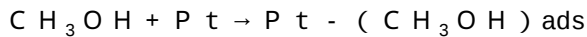
本発明のパッシブ型水素製造装置では後述のごとく、30～90℃といった低温で、しかもメタノールと水を供給している燃料極側から、水素を含むガスが発生している。水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給しない場合には、70～80％程度の水素濃度のガスが発生し、水素製造セルに外部から電気エネルギーを印加した場合には、80％以上の水素濃度のガスが発生している。しかも、そのガスの発生は両極の開回路電圧又は運転電圧に依存していることが分かっている。このような結果から水素発生メカニズムを以下のように推定する。以下、メカニズムの説明を簡単にするため、開回路条件にて説明する。

【 0 0 2 9 】

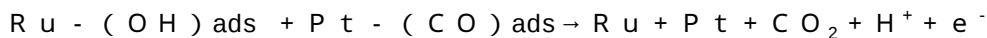
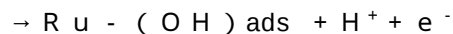
例えば、水素製造装置に、燃料としてメタノールを使用した場合、燃料極では、直接メタノール型燃料電池の場合と同様に、触媒により、先ずプロトンが生成すると考えられる。



上記(1)の反応は、触媒としてPt-Ruを使用した場合には、メタノールがPt表面に吸着し電気化学的酸化反応が以下のように逐次的に起こり表面に強く吸着した吸着化学種を生成することにより進行するといわれている(「電池便覧 第3版」平成13年2月20日、丸善(株)発行、第406頁)。

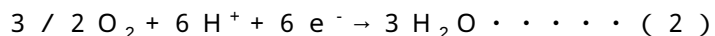


上記のPt-(CO)_{ads}をさらに酸化するためには水から生成した吸着OHが必要とされる。



【 0 0 3 0 】

直接メタノール型燃料電池の場合には、(1)式の反応により燃料極において生成したH⁺(プロトン)はプロトン導電性固体電解質膜中を移動して、酸化極において、酸化極に供給された酸素を含む気体又は酸素と以下の反応を生じる。



水素製造装置が、開回路の場合には、(1)式の反応により生成したe⁻が外部回路を通過して酸化極に供給されないため、(2)式の反応が起きるためには、酸化極で別の反応が起きてe⁻が供給される必要がある。

【 0 0 3 1 】

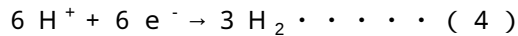
一方、直接メタノール型燃料電池では、ナフィオン等のプロトン導電性固体電解質膜を用いた場合にCH₃OHが燃料極から酸化極側へ透過するクロスオーバー現象が知られており、酸化極において、以下のクロスオーバーメタノールの電解酸化反応が起きている可能性がある。



この(3)式の反応が起きれば、この反応により生成したe⁻が供給されて(2)式の反応が起きる。

【 0 0 3 2 】

そして、(3)式の反応により生成したH⁺(プロトン)はプロトン導電性固体電解質膜中を移動して、燃料極において、以下の反応が起き、水素が発生する。

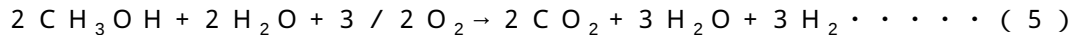


ここで、(1)式の反応により燃料極において生成した H^+ と e^- の酸化極への移動と、(3)式の反応により酸化極において生成した H^+ と e^- の燃料極への移動は見かけ上打ち消されていると考えられる。

その場合には、酸化極においては、(3)式の反応により生成した H^+ と e^- により上記(2)式の反応が起き、燃料極においては、(1)式の反応により生成した H^+ と e^- により上記(4)式の反応が起きると推定される。

【0033】

燃料極上で(1)式と(4)式の反応が進行し、酸化極上で(2)式と(3)式の反応が進行すると仮定すると、トータルとして、以下の(5)式が成立することが考えられる



この反応の理論効率、59% (水素3モルの発熱量/メタノール2モルの発熱量)となる。

【0034】

しかし、上記の反応について、(1)式の反応の標準電極電位は $E^0 = 0.046 \text{V}$ 、(4)式の反応の標準電極電位は $E^0 = 0.0 \text{V}$ であり、標準状態では、両者を組み合わせた場合、(1)式の方が正極、(4)式の方が負極となるため、(1)式の反応は左辺に進行しようとし、(4)式の反応も左辺に進行しようとするため、水素は発生しない。

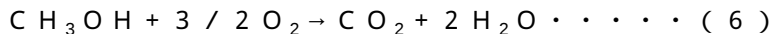
ここで、(1)式の反応を右辺側、(4)式の反応も右辺側に進行させるためには、(1)式を負極、(4)式を正極として機能させることが不可欠であり、燃料極の全域が等電位であると仮定すると、メタノール酸化電位を低電位側へシフトさせるか、水素発生電位を高電位側へシフトさせることが必要である。

しかしながら、燃料極が等電位でない場合には、燃料極中でメタノールと水から H^+ を抜く(1)式の反応と H^+ と e^- が結合して水素を生成する(4)式の反応が同時に進行している可能性があると考えられる。

【0035】

後述する実施例のように、運転温度の高い方が、水素が発生しやすいことからみて、外部からの反応熱が供給されて、吸熱反応である(1)及び(3)式の反応が右辺に進行していることが考えられる。

メタノールに関しては、(1)及び(3)式の反応以外に、クロスオーバー現象により、燃料極から透過したメタノールが空気極触媒の表面で酸素によって酸化される以下の副反応が起きている。



この(6)式の反応は発熱反応であるから、この発熱によって(1)及び(3)式の反応の熱量が供給されるとして理解できる。

【0036】

本願請求項7に係る発明のパッシブ型水素製造装置(以下、「開回路条件」という。)の場合は、後述する実施例から明らかなように、酸素(空気)の供給量が少なくなり、開回路電圧が $300 \sim 800 \text{mV}$ になると、水素が発生しているが、これは、空気極側に透過してきたメタノールが(6)式によって酸化されるのが抑制され、(3)式の H^+ 生成反応が支配的となり、(4)式の反応によって水素が発生したものと推定される。

また、後述する実施例においては、水素製造セルとして、代表的な直接メタノール型燃料電池と同じ構造のものを使用しており、酸化極(空気極)セパレータには、酸化剤(空気)を流すための流路溝が設けられているから、流路溝の部分では空気が多く流れ、(2)及び(6)の反応が支配的になっているが、空気の供給量が少なくなった場合、流路溝以外の部分では空気(酸素)が不足し、(3)式の H^+ 生成反応が支配的となっていることが考えられる。

【0037】

本願請求項8に係る発明のパッシブ型水素製造装置(以下、「放電条件」という。)の

場合も、開回路条件での水素発生メカニズムと類似のメカニズムで水素が発生しているものと考えられる。但し、開回路条件の場合と異なり、放電電流相当分の H^+ が燃料極から酸化極に移動することでセル全体の電気的中性条件を保つ必要があるため、燃料極では(4)式より(1)式が、酸化極では(3)式より(2)式が進行するものと考えられる。

後述する実施例から明らかなように、放電電流が大きくなり(酸化極へ e^- が多量に供給され)、放電電圧が200mVより低い場合には、水素は発生しないが、これは、メタノール水溶液の電気分解に必要な電圧に達していないため、水素発生が生じないものと推定される。

また、酸素(空気)が多量に供給されたり、放電電圧が600mVより高い場合にも、水素が発生しないが、これは、空気極側に透過してきたメタノールが(6)式によって酸化されるため、(3)式の H^+ 生成反応が生じないものと推定される。

10

【0038】

一方、酸素(空気)の供給量が少ない場合には、放電電流が小さくなり、放電電圧(運転電圧)が200~600mVになると、水素が発生しているが、これは、空気極側に透過してきたメタノールが(6)式によって酸化されるのが抑制され、(3)式の H^+ 生成反応が支配的となり、(4)式の反応によって水素が発生したものと推定される。

また、放電条件の場合も、開回路条件の場合と同様に、空気極セパレータの流路溝の部分では空気が多く流れ、(2)及び(6)の反応が支配的になっているが、空気の供給量が少なくなった場合、流路溝以外の部分では空気(酸素)が不足し、(3)式の H^+ 生成反応が支配的となっていることが考えられる。

20

【0039】

本願請求項9に係る発明のパッシブ型水素製造装置(以下、「充電条件」という。)の場合も、開回路条件での水素発生メカニズムと類似のメカニズムで水素が発生しているものと考えられる。但し、開回路条件の場合と異なり、電解電流相当分の H^+ が酸化極から燃料極に移動することでセル全体の電気的中性条件を保つ必要があるため、燃料極では(1)式より(4)式が、酸化極では(2)式より(3)式が進行するものと考えられる。

すなわち、本発明の充電条件の場合は、燃料極をカソードとし酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加する(外部から燃料極に e^- を供給する)ものであるから、基本的には電気分解が起きており、後述する実施例から明らかなように、印加する電気エネルギー(印加電圧)を大きくすれば、水素が多く発生しているが、これは、外部から燃料極に供給される e^- が多くなり、(3)式のメタノールの電解酸化反応及び(4)式の反応 $6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2$ が促進されたためと考えられる。

30

【0040】

しかしながら、後述するように、エネルギー効率は、酸素(空気)の供給量が少ない、印加電圧(運転電圧)が400~600mVという低い範囲で高くなっている。これは、この範囲では、前述のように、外部から電気エネルギーを供給しない開回路条件又は放電条件の場合でも、空気極側に透過してきたメタノールが(6)式によって酸化されるのが抑制され、空気極セパレータ板の流路溝以外の部分では空気(酸素)が不足し、(3)式の H^+ 生成反応が支配的となり、(4)式の H^+ 生成反応によって水素が発生していると推定されるが、充電条件の場合には、外部から電気エネルギーが印加された分に加えて、上記開回路条件又は放電条件の場合と同様に水素が発生しているためと推定される。

40

【0041】

ここで、セルの電位がどのような意味を持つかについて説明する。一般に電解質膜を挟んで両極にガス電極を構成したセルの電圧は、電解質内を導電するイオンの両極での化学ポテンシャルの差によって発生する。

つまり、両極における分極を無視すると、電解質にプロトン(水素イオン)導電性固体電解質膜を用いているため、観測している電圧はセルの両極での水素の化学ポテンシャル、言いかえると水素分圧の差を示している。

【0042】

本発明においては、後述する実施例のように、燃料極と酸化極との間の電圧が一定範囲

50

にある場合に、燃料極側から水素が発生しているので、両極での水素の化学ポテンシャルの差が一定範囲になった場合に、上記(1)～(6)式の反応が進み、水素が発生すると推定される。

【0043】

本発明のパッシブ型水素製造装置においては、水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給しない場合でも、外部に電気エネルギーを取り出す場合でも、また、外部から電気エネルギーを印加した場合でも、燃料極と酸化極(空気極)との間の電圧(開回路電圧又は運転電圧)を調整することにより、水素を含むガスの発生量を調整することができる。

後述する実施例から明らかなように、開回路条件の場合には、開回路電圧が300～800mVで水素が発生しており、放電条件の場合には、放電電圧(運転電圧)が200～600mVで水素が発生しており、充電条件の場合には、印加電圧(運転電圧)が300～1000mV(400～600mVでエネルギー効率は高い)で水素が発生しているから、この範囲で、開回路電圧又は運転電圧を調整することにより、水素を含むガスの発生量を調整することができる。

【0044】

開回路電圧若しくは運転電圧及び/又は水素を含むガスの発生量(水素生成速度)は、以下の実施例に示すとおり、酸化剤(酸素を含む気体又は酸素、過酸化水素を含む液体)の供給量を調整すること、酸化剤の濃度(酸素を含む気体中の酸素濃度)を調整すること、有機物を含む燃料の供給量を調整すること、有機物を含む燃料の濃度を調整することにより調整することができる。

また、上記以外に、放電条件の場合は、外部に取り出す電気エネルギーを調整すること(外部に取り出す電流を調整すること、さらには定電圧制御が可能な電源、いわゆるポテンショスタッドを用いることによって外部に取り出す電圧を調整すること)によって、充電条件の場合は、印加する電気エネルギーを調整すること(印加する電流を調整すること、さらには定電圧制御が可能な電源、いわゆるポテンショスタッドを用いることによって印加する電圧を調整すること)によって、運転電圧及び/又は水素を含むガスの発生量を調整することができる。

【0045】

本発明のパッシブ型水素製造装置においては、有機物を含む燃料を100以下で分解することができるから、水素製造装置の運転温度を100以下にすることができる。運転温度は、30～90とすることが好ましい。運転温度を30～90の範囲で調整することにより、以下の実施例に示すとおり、開回路電圧若しくは運転電圧及び/又は水素を含むガスの発生量を調整することができる。

なお、100以上の運転が必要であった従来の改質技術では、水は水蒸気になり、有機物を含む燃料はガス化し、このような条件下で水素を発生させても、水素を分離する手段を別途用いる必要があるため、本発明は、この点において有利である。

しかし、有機物を含む燃料を100以上の温度で分解すると、上記のようなデメリットはあるが、本発明は、本発明のパッシブ型水素製造装置を100を若干超える温度で作動させることを否定するものではない。

【0046】

推定される原理から考えて、有機物を含む燃料としては、プロトン導電性の隔膜を透過し、電気化学的に酸化されてプロトンを生成する液体又は気体燃料であればよく、メタノール、エタノール、エチレングリコール、2-プロパノールなどのアルコール、ホルムアルデヒドなどのアルデヒド、蟻酸などのカルボン酸、ジエチルエーテルなどのエーテルを含む液体燃料が好ましい。有機物を含む燃料は水と共に供給されるから、これらの液体燃料と水を含む溶液、その中でも、アルコール、特にメタノールを含む水溶液が好ましい。なお、上記した燃料の一例としてのメタノールを含む水溶液は、少なくともメタノールと水を含む溶液であり、水素を含むガスを発生する領域において、その濃度は任意に選択することができる。

【0047】

酸化剤としては、気体又は液体の酸化剤を使用することができる。気体の酸化剤としては、酸素を含む気体又は酸素が好ましい。酸素を含む気体の酸素濃度は、10%以上が特に好ましい。液体の酸化剤としては、過酸化水素を含む液体が好ましい。

【0048】

本発明においては、水素製造装置に投入した燃料が該装置内で一回で消費され、水素に分解される割合は低いので、燃料の循環手段を設けて、水素への変換率を高めることが好ましい。

【0049】

本発明のパンプ型水素製造装置は、燃料極側から水素を含むガスを取り出す手段を備えており、水素を回収するものであるが、二酸化炭素も回収することが好ましい。100以下という低い温度で運転するものであるから、水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を、簡便な手段により設けることができる。

次に、本発明の参考例、実施例（水素製造例）を示すが、触媒、PTFE、ナフィオンの割合等、触媒層、ガス拡散層、電解質膜の厚さ等は適宜変更し得るものであり、参考例、実施例により限定されるものではない。

なお、参考例1～8は、アクティブ型水素製造装置（燃料ポンプにより燃料を供給し、空気ブローにより空気を供給する水素製造装置）の例を示すものである。

【0050】

（参考例1）

以下に、開回路条件の水素製造装置により水素を製造する場合の例を参考例1（水素製造例1-1～1-10）として示す。

参考例1における水素製造セルは代表的な直接メタノール型燃料電池と同じ構造とし、その水素製造セルの概略を図2に示す。

【0051】

（水素製造例1-1）

図2に示す構造の水素製造セルは、以下のようにして作製した。

すなわち、電解質にデュボン社製プロトン導電性電解質膜（ナフィオン115）を用い、空気極にはカーボンペーパー（東レ製）を5%濃度のポリテトラフルオロエチレン分散液に浸漬したのち、360℃で焼成して撥水処理し、その片面に空気極触媒（白金担持カーボン：田中貴金属製）とPTFE微粉末と5%ナフィオン溶液（アルドリッチ製）を混合して作製した空気極触媒ペーストを塗布して空気極触媒付きガス拡散層を構成した。ここで、空気極触媒、PTFE、ナフィオンの重量比は65%：15%：20%とした。このようにして作製した空気極の触媒量は白金換算で1mg/cm²であった。

さらに同じ方法を用いてカーボンペーパーを撥水処理し、さらにその片面に燃料極触媒（白金ルテニウム担持カーボン：田中貴金属製）とPTFE微粉末と5%ナフィオン溶液を混合して作製した燃料極触媒ペーストを塗布して燃料極触媒付きガス拡散層を構成した。ここで、燃料極触媒、PTFE、ナフィオンの重量比は55%：15%：30%とした。このようにして作製した燃料極の触媒量は白金-ルテニウム換算で1mg/cm²であった。

【0052】

上記、電解質膜、空気極触媒付きガス拡散層、燃料極触媒付きガス拡散層を140℃、100kg/cm²でホットプレスによって接合してMEAを作製した。このようにして作製したMEAの有効電極面積は60.8cm²（縦80mm、横76mm）であった。作製後の空気極及び燃料極の触媒層、空気極及び燃料極のガス拡散層の厚さは、それぞれ、約30μm、及び170μmでほぼ同じであった。

【0053】

上記のMEAを、それぞれ、空気を流すため、及び燃料を流すための流路を設け、さらに、ガスリークを防止するためにフェノール樹脂を含浸させたグラファイト製の空気極セパレータ板、燃料極セパレータ板によって挟み込み、単セルを構成した。その際、従来の代表的な直接メタノール型燃料電池（例えば、特開2002-208419号公報、段落

10

20

30

40

50

[0 0 2 0]、図 1、特開 2 0 0 3 - 1 2 3 7 9 9 号公報、段落 [0 0 1 5]、図 1) の場合と同様に、空気極セパレータ板及び燃料極セパレータ板に溝を加工して、空気を流すため、及び燃料を流すための流路とした。空気極セパレータ板及び燃料極セパレータ板はいずれも厚さが 2 mm で、空気極セパレータ板の空気を流すための流路は、3 本並列の溝 (溝幅 : 2 mm、畝幅 : 1 mm、溝深さ : 0 . 6 mm) をセパレータ板の上部から下部の対角線方向に蛇行 (折り返し回数 : 8 回) させて形成し、燃料極セパレータ板の燃料を流すための流路は、3 本並列の溝 (溝幅 : 1 . 4 6 mm、畝幅 : 0 . 9 7 mm、溝深さ : 0 . 6 mm) をセパレータ板の下部から上部の対角線方向に蛇行 (折り返し回数 : 1 0 回) させて形成した。また、燃料及び空気のリークを防止するために M E A の周辺部にはシリコンゴム製のパッキングを設けた。

10

この場合、空気極セパレータ板と燃料極セパレータ板の溝と畝の位置関係で水素発生量は変化する。すなわち、前述したように、空気極セパレータの流路溝以外の部分 (畝部分) にメタノールが拡散していき、(3) 式の H^+ 生成反応が起きると推定されるから、空気極セパレータの畝部分が燃料極セパレータの畝部分と対向する同じ位置にあると、燃料極からのメタノール拡散が妨げられ、水素が発生し難くなる。そこで、空気極セパレータと燃料極セパレータの溝 (畝) を少しずらした位置に設けた。

【 0 0 5 4 】

このようにして作製した水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度 (運転温度) 3 0 ~ 7 0 で、空気極側に空気を 0 ~ 4 0 0 m l / 分の流量、燃料極側に 0 . 5 M ~ 2 M のメタノール水溶液 (燃料) を 2 ~ 1 5 m l / 分の流量で流し、その時の燃料極と空気極の電圧差 (オープン電圧)、燃料極側で発生するガス量 (水素生成速度)、ガス組成について検討を行った。

20

【 0 0 5 5 】

まず、セルへのメタノール水溶液 (燃料) の流量を 8 m l / 分で一定とし、3 0 、5 0 、7 0 の各温度で空気流量を変化させ、燃料極側から発生するガスの発生量を測定した。ガス発生量の測定には水中置換法を用いた。また、発生ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーで分析し、水素生成速度を求めた。

【 0 0 5 6 】

その結果を図 3 に示す。

これより、各温度において、空気流量を少なくすることによって、セルの燃料極側から、水素の発生が確認された。また、水素生成速度は温度が高いほど、多いことが分かった。さらに、空気流量とセルの開回路電圧 (オープン電圧) との関係を調べると、空気流量を少なくするとそれに伴って、セルの開回路電圧が低下する傾向が認められた。

30

【 0 0 5 7 】

図 4 に図 3 の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度は開回路電圧に依存する傾向を示し、開回路電圧 4 0 0 ~ 6 0 0 m V で水素が発生することが分かった。また、いずれの温度においても、水素生成速度のピークは 4 5 0 m V 付近で観察された。

【 0 0 5 8 】

次に、温度 7 0 、燃料流量 8 m l / 分、空気流量 1 2 0 m l / 分の条件でガスを発生させ、ガス中の中の水素濃度をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

40

その結果、発生ガス中には水素が約 7 0 %、二酸化炭素が約 1 5 % 含まれていることが確認された。なお、C O は検出されなかった。

【 0 0 5 9 】

(水素製造例 1 - 2)

水素製造例 1 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、次に、セル温度 7 0 において、濃度 1 M のメタノール水溶液 (燃料) を、2、8、1 5 m l / 分の流量で、それぞれ、空気流量を変化させた時の燃料流量、空気流量と水素生成速度、セルの開回路電圧の関係を図 5 に示す。

これより、燃料流量の少ない方が、水素生成速度は大きいことが分かった。

50

【 0 0 6 0 】

図 6 に図 5 の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は開回路電圧に依存していることが分かった。また、いずれの燃料流量においても、水素製造例 1 - 1 と同様に 4 5 0 m V 付近に水素生成速度のピークが観察された。

【 0 0 6 1 】

さらに、本製造例で最大の水素生成速度 1 4 . 4 8 m l / 分が得られた開回路電圧 4 4 2 m V のときの条件 (運転温度 7 0 、燃料濃度 1 M、燃料流量 2 m l / 分、空気流量 1 0 0 m l / 分) での発生ガス中の水素濃度を水素製造例 1 - 1 と同様にガスクロマトグラフィーによって求めたところ約 7 0 % であった。

10

【 0 0 6 2 】

(水素製造例 1 - 3)

水素製造例 1 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、次に、セル温度 7 0 において、メタノール水溶液 (燃料) を 8 m l / 分の定流量で、燃料濃度を 0 . 5、1、2 M と変化させた条件でそれぞれ、空気流量を変化させた時の燃料流量、空気流量と水素生成速度、セルの開回路電圧の関係を図 7 に示す。

これより、燃料濃度の低いほうが、水素生成速度は大きいことが分かった。

【 0 0 6 3 】

図 8 に図 7 の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は開回路電圧に依存し、3 0 0 ~ 6 0 0 m V で水素が発生することが分かった。また、いずれの燃料濃度においても、水素製造例 1 - 1 と同様に 4 5 0 m V 付近に水素生成速度のピークが観察された。

20

【 0 0 6 4 】

(水素製造例 1 - 4)

次に、電解質膜の厚さのガス発生量に与える影響を検討した。

水素製造例 1 - 1 ~ 1 - 3 では、電解質膜にはデュポン社製ナフィオン 1 1 5 (厚さ 1 3 0 μ m) を用いたが、同じくデュポン社製ナフィオン 1 1 2 (厚さ 5 0 μ m) を用いて同様な水素製造セルを構成し、温度 7 0 、燃料濃度 1 M、燃料流量を 8 m l / 分で、それぞれ、空気流量を変化させた時の燃料流量、空気流量と水素生成速度、セルの開回路電圧の関係を検討した。

30

ナフィオン 1 1 5 と 1 1 2 はその材質は同じであり、ここでは純粹に電解質膜の厚さの影響を検討したことになる。検討結果を図 9 に示す。

【 0 0 6 5 】

図 1 0 に図 9 の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度はいずれの電解質膜でもほぼ等しいことが分かった。図より明かなように、それぞれの条件での水素生成速度は開回路電圧に依存しており、やはり 4 5 0 m V 付近に水素生成速度のピークが観察された。

【 0 0 6 6 】

(水素製造例 1 - 5)

水素製造例 1 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度 3 0 、5 0 、7 0 、9 0 で、空気極側に空気を 0 ~ 2 5 0 m l / 分の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液 (燃料) を 5 m l / 分の流量で流し、その時のセルの開回路電圧、燃料極側で発生する水素生成速度の検討を行った。

40

【 0 0 6 7 】

空気流量と水素生成速度との関係を図 1 1 に示す。

水素製造例 1 - 1 の場合と同様に、各温度において、空気流量を少なくすることによって、セルの燃料極側から、水素の発生が確認された。また、水素生成速度は温度が高いほど、大きいことが分かった。さらに、空気流量とセルの開回路電圧との関係を調べると、空気流量を少なくするとそれに伴って、セルの開回路電圧が低下する傾向が認められた。

【 0 0 6 8 】

50

図 1 2 に図 1 1 の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度は開回路電圧に依存する傾向を示し、開回路電圧 3 0 0 ~ 7 0 0 m V で水素が発生することが分かった。また、3 0 ~ 7 0 においては、水素生成速度のピークは 4 7 0 ~ 4 8 0 m V 付近で観察され、9 0 においては、4 4 0 m V 付近で観察された。

【 0 0 6 9 】

(水素製造例 1 - 6)

水素製造例 1 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 5 0 において、燃料を、1 . 5、2 . 5、5 . 0、7 . 5、1 0 . 0 m l / 分の流量で、それぞれ、空気流量を変化させた時の燃料流量、空気流量と水素生成速度の関係を図 1 3 に示す。

10

これより、先の水素製造例 1 - 2 の 7 0 の結果とは異なり、燃料流量の多い方が、水素生成速度は大きい傾向が見られた。

【 0 0 7 0 】

図 1 4 に図 1 3 の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は開回路電圧に依存し、3 0 0 ~ 7 0 0 m V で水素が発生することが分かった。また、4 5 0 ~ 5 0 0 m V 付近に水素生成速度のピークが観察された。

【 0 0 7 1 】

燃料流量を変化させたときの燃料中のメタノール消費量と水素生成速度を求め、以下の式を用いて開回路条件のエネルギー効率（なお、このエネルギー効率は、段落 [0 1 1 0] の計算式で算出される充電条件のエネルギー効率とは相違する。）を計算した。その結果、開回路条件のエネルギー効率は、燃料流量が 5 . 0 m l / 分のとき 1 7 %、2 . 5 m l / 分のとき 2 2 % であった。

20

開回路条件のエネルギー効率（%）=（生成した水素の標準エンタルピー変化 / 消費したメタノールのエンタルピー変化）× 1 0 0

【 0 0 7 2 】

(水素製造例 1 - 7)

水素製造例 1 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 5 0 において、メタノール水溶液（燃料）を 5 m l / 分の定流量で、燃料濃度を 0 . 5、1、2、3 M と変化した条件で、それぞれ、空気流量を変化させた時の空気流量と水素生成速度の関係を図 1 5 に示す。

30

水素生成速度のピークは、燃料濃度が低くなるにしたがって、空気流量が小さいところに観測された。

【 0 0 7 3 】

図 1 6 に図 1 5 の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は開回路電圧に依存し、3 0 0 ~ 7 0 0 m V で水素が発生することが分かった。また、いずれの燃料濃度においても、4 7 0 m V 付近に水素生成速度のピークが観察された。

(水素製造例 1 - 8)

【 0 0 7 4 】

40

水素製造例 1 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 5 0 において、燃料濃度 1 M、燃料流量 5 m l / 分で、酸素濃度を 1 0、2 1、4 0、1 0 0 % と変化した条件で、それぞれ、酸化ガス流量を変化させた時の酸化ガス流量と水素生成速度の関係を図 1 7 に示す。ここで、酸素濃度 2 1 % のガスには空気を用い、酸素濃度 1 0 % のガスには空気に窒素を混合することによって調製したもの、酸素濃度 4 0 % のガスには空気に酸素（酸素濃度 1 0 0 %）を混合することによって調製したものをを用いた。

水素生成速度のピークは、酸素濃度が高くなるにしたがって、酸化ガス流量が小さいところに観測された。

【 0 0 7 5 】

図 1 8 に図 1 7 の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

50

これより、それぞれの条件での水素生成速度は開回路電圧に依存し、400～800 mVで水素が発生することが分かった。また、490～530 mV付近に水素生成速度のピークが観察された。

【0076】

(水素製造例1-9)

水素製造例1-1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度50℃で、空気極側に空気を60 ml/分の流量、燃料極側に1 Mのメタノール水溶液(燃料)を2.6 ml/分の流量で流し、ガスを発生させ、200 ccサンプリングして、ガス中のCO濃度をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。その結果、サンプリングガスからはCOは検出されなかった(1 ppm以下)。なお、この条件でのセルの開回路電圧は477 mV、水素生成速度は約10 ml/分であった。

10

【0077】

(水素製造例1-10)

水素製造例1-1と同じ水素製造セル(但し、空気極は、液体を流す酸化極とした)を用いて、水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度30℃、50℃、70℃、90℃で、酸化極側に1 MのH₂O₂(過酸化水素)を1～8 ml/分の流量、燃料極側に1 Mのメタノール水溶液(燃料)を5 ml/分の流量で流し、その時のセルの開回路電圧、燃料極側で発生する水素生成速度の検討を行った。

【0078】

H₂O₂流量と水素生成速度との関係を図19に示す。

20

水素製造例1-1の場合と同様に、各温度において、H₂O₂流量を少なくすると、セルの燃料極側から、水素の発生が確認された。また、水素生成速度は温度が高いほど、大きいことが分かった。さらに、H₂O₂流量とセルの開回路電圧との関係を調べると、H₂O₂流量を少なくするとそれに伴って、セルの開回路電圧が低下する傾向が認められた。

【0079】

図20に図19の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度は開回路電圧に依存する傾向を示し、開回路電圧300～600 mVで水素が発生することが分かった。また、30～50℃においては、水素生成速度のピークは500 mV付近で観察され、70～90℃においては、450 mV付近で観察された。

30

【0080】

ここで、重要な点は、上記参考例1では水素製造セルには外部から一切電流もしくは電圧を印加することは行っており、単に内部インピーダンス、1 GΩ以上のエレクトロメーターで開回路電圧を計測しながら、燃料及び酸化剤のみを供給している点である。

言いかえると参考例1の水素製造セルでは、燃料及び酸化剤の供給以外に外部からエネルギーを供給することなく、燃料の一部を水素に変換していることになる。

しかも、30～90℃といった脅威的な低温度での改質であり、従来にない、全く新規な水素製造装置であると考えられるから、この水素製造装置をパッシブ型水素製造装置とした場合に効果は大きい。

【0081】

40

(参考例2)

以下に、放電条件の水素製造装置により水素を製造する場合の例を参考例2(水素製造例2-1～2-8)として示す。

参考例2における電気エネルギーを取り出す手段を備えた水素製造セルの概略を図21に示す。

【0082】

(水素製造例2-1)

燃料極を負極とし空気極を正極として電気エネルギーを取り出す手段を設けた以外は、水素製造例1-1の水素製造セルと同じ構造である。

この水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度(運転温度)50℃で、

50

空気極側に空気を 10 ~ 100 ml / 分の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液（燃料）を 5 ml / 分の流量で流し、その時に空気極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生するガス量、ガス組成について検討を行った。また、発生ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーで分析し、水素生成速度を求めた。

【0083】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図 22 に示す。

空気流量が小さくなるとともに、運転電圧が低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

【0084】

10

図 23 に図 22 の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度（水素発生量）は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 300 ~ 600 mV でガスが発生することが分かった。また、空気流量が 50 ~ 60 ml / 分の場合に最も水素が発生しやすいことが分かった。さらに、これより空気流量が多いと、水素が発生しにくくなり、100 ml / 分では、ほとんど水素は発生しなかった。

【0085】

次に、水素生成速度の大きかった、温度 50℃、燃料流量 5 ml / 分、空気流量 50 ml / 分、電流密度 8.4 mA / cm² の条件でガスを発生させ、ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

その結果、発生ガス中には水素が約 74 % 含まれ、水素生成速度は 5.1 ml / 分であることが確認された。なお、CO は検出されなかった。

20

【0086】

（水素製造例 2 - 2）

水素製造例 2 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 30℃ で、空気極側に空気を 30 ~ 100 ml / 分の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液（燃料）を 5 ml / 分の流量で流し、その時に空気極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度について検討を行った。

【0087】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図 24 に示す。

空気流量が小さくなるとともに、運転電圧が低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

30

【0088】

図 25 に図 24 の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 200 ~ 540 mV で水素が発生することが分かった。また、空気流量が 30 ~ 70 ml / 分の場合に水素が発生することが分かった。空気流量が 100 ml / 分では、水素はほとんど発生しなかった。

【0089】

（水素製造例 2 - 3）

水素製造例 2 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 70℃ で、空気極側に空気を 50 ~ 200 ml / 分の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液（燃料）を 5 ml / 分の流量で流し、その時に空気極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度について検討を行った。

40

【0090】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図 26 に示す。

空気流量が小さくなるとともに、運転電圧が低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

【0091】

図 27 に図 26 の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 200 ~ 500 m

50

Vで水素が発生することが分かった。また、空気流量が50～100ml/分の場合に水素が発生しやすいことが分かった。空気流量が150、200ml/分というように大きくなると、水素はほとんど発生しなかった。

【0092】

(水素製造例2-4)

水素製造例2-1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度90℃で、空気極側に空気を50～250ml/分の流量、燃料極側に1Mのメタノール水溶液(燃料)を5ml/分の流量で流し、その時に空気極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度について検討を行った。

【0093】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図28に示す。

空気流量が小さくなるとともに、運転電圧が低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

【0094】

図29に図28の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧200～500mVで水素が発生することが分かった。また、空気流量が50～100ml/分の場合に水素が発生しやすいことが分かった。250ml/分では、水素はほとんど発生しなかった。

【0095】

次に、水素製造例2-1～2-4の各温度における空気流量50ml/分の場合の、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図30に、運転電圧と水素生成速度の関係を図31に示す。

これより、水素生成速度は温度に依存する傾向を示し、温度が高い方が、低い運転電圧で水素が発生し、水素発生量が多いことが分かった。

【0096】

さらに、水素製造例2-1～2-4の各温度における空気流量100ml/分の場合の、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図32に、運転電圧と水素生成速度の関係を図33に示す。

これより、水素生成速度は温度に依存する傾向を示し、温度が高い方が、低い運転電圧で水素が発生し、水素発生量が多いことが分かった。また、空気流量が100ml/分というように大きいと、温度30℃、50℃という低い温度では、水素はほとんど発生しないことが分かった。

【0097】

(水素製造例2-5)

水素製造例2-1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度50℃で、空気極側に空気を50ml/分の流量で、燃料極側の燃料流量を、1.5、2.5、5.0、7.5、10.0ml/分と変化した条件とし、その時に空気極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度について検討を行った。

【0098】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図34に示す。

放電できる限界電流密度は、燃料流量が変化しても、大きく変化しないことが観測された。

【0099】

図35に図34の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は運転電圧に依存し、300～500mVで水素が発生することが分かった。また、450～500mV付近で水素生成速度が大きいことが観察された。

水素生成速度は、燃料流量にはあまり依存しないことがわかった。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 0 】

(水素製造例 2 - 6)

水素製造例 2 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 5 0 ° で、空気極側に空気を 5 0 m l / 分の流量、燃料極側に燃料を 5 m l / 分の定流量で、燃料濃度を 0 . 5 、 1 、 2 、 3 M と変化させた条件とし、その時に空気極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度について検討を行った。

【 0 1 0 1 】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図 3 6 に示す。

燃料濃度が高くなるとともに、運転電圧が低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

10

【 0 1 0 2 】

図 3 7 に図 3 6 の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は運転電圧に依存し、3 0 0 ~ 6 0 0 m V で水素が発生することが分かった。

燃料濃度が 1 M の場合に、水素が最もよく発生した。

【 0 1 0 3 】

(水素製造例 2 - 7)

水素製造例 2 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 5 0 ° で、燃料極側に 1 M の燃料濃度の燃料を 5 m l / 分の定流量で、酸化極側に酸化ガスを 1 4 . 0 m l / 分の流量、酸素濃度を 1 0 、 2 1 、 4 0 、 1 0 0 % と変化させた条件とし、その時に酸化極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と酸化極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度について検討を行った。ここで、酸素濃度 2 1 % のガスには空気を用い、酸素濃度 1 0 % のガスには空気に窒素を混合することによって調製したもの、酸素濃度 4 0 % のガスには空気に酸素 (酸素濃度 1 0 0 %) を混合することによって調製したものを利用した。

20

【 0 1 0 4 】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図 3 8 に示す。

酸素濃度が低いと、運転電圧が低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

【 0 1 0 5 】

図 3 9 に図 3 8 の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は運転電圧に依存し、3 0 0 ~ 6 0 0 m V で水素が発生することが分かった。

酸素濃度が高い方が水素生成速度が大きい傾向が観測された。

30

【 0 1 0 6 】

(水素製造例 2 - 8)

水素製造例 2 - 1 と同じ水素製造セル (但し、空気極は、液体を流す酸化極とした) を用いて、水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度 3 0 ° 、 5 0 ° 、 7 0 ° 、 9 0 ° で、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液 (燃料) を 5 m l / 分の流量、酸化極側に 1 M の H₂O₂ (過酸化水素) を 2 . 6 ~ 5 . 5 m l / 分の流量で流し、その時に酸化極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と酸化極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度について検討を行った。ここで、過酸化水素の流量は、各温度において開回路電圧がほぼ 5 0 0 m V となるように調整した。

40

【 0 1 0 7 】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図 4 0 に示す。

温度が 7 0 ~ 9 0 ° では、運転電圧の低下と電流密度の増加の関係はほぼ同じであったが、温度が 3 0 ° と低くなると、運転電圧が急激に低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

【 0 1 0 8 】

図 4 1 に図 4 0 の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

50

これより、水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 300 ~ 500 mV で水素が発生することが分かった。また、温度が 90 の場合に最も水素が発生しやすく、温度が低いと、運転電圧を高くしないと水素は発生しないことが観察された。

【0109】

ここで、重要な点は、上記参考例 2 では水素製造セルから外部に電流を取り出していることである。言いかえると参考例 2 の水素製造セルでは、外部に電気エネルギーを取り出しながら、燃料の一部を水素に変換していることになる。しかも、30 ~ 90 といった脅威的な低温度での改質であり、従来にない、全く新規な水素製造装置であると考えられるから、この水素製造装置をパッシブ型水素製造装置とした場合に効果は大きい。

【0110】

10

(参考例 3)

以下に、充電条件の水素製造装置により水素を製造する場合の例を参考例 3 (水素製造例 3 - 1 ~ 3 - 8) として示す。

参考例 3 における外部から電気エネルギーを印加する手段を備えてなる水素製造セルの概略を図 4 2 に示す。

【0111】

(水素製造例 3 - 1)

燃料極をカソードとし前記酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加する手段を設けた以外は、水素製造例 1 - 1 と同じ構造である。

この水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度 (運転温度) 50 で、空気極側に空気を 10 ~ 80 ml / 分の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液 (燃料) を 5 ml / 分の流量で流し、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生するガス量、ガス組成について検討を行った。なお、投入した電気エネルギーに対する生成した水素の化学エネルギーの比を充電条件のエネルギー効率とした。また、発生ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーで分析し、水素生成速度を求めた。

20

充電条件のエネルギー効率 (以下、「エネルギー効率」という。) は以下の計算式により算出した。

計算式

エネルギー効率 (%) = (H₂ 燃焼熱 / 印加した電気エネルギー) * 100

30

1 分間の生成した H₂ 燃焼熱 (kJ) = (H₂ 生成速度 ml / 分 / 24.47 / 1000) * 286 kJ / mol [HHV]

1 分間に印加した電気エネルギー (kJ) = [電圧 mV / 1000 * 電流 A * 60 sec] Wsec / 1000

ここで、念のために記載するが、本発明の目的は、投入した電気エネルギー以上の化学エネルギーを有する水素ガスを得ようというものであり、決して熱力学の教えるところのエネルギー保存則を無視するものではない。全体として見ると、有機物燃料の一部が酸化されるため、投入した電気エネルギーに有機物燃料の酸化によって消費された化学エネルギーを含めると 100 % 以下になる。本発明では、従来の水電解による水素製造との違いを明確にするため、投入した電気エネルギーに対する生成した水素の化学エネルギーの比をエネルギー効率として記述する。

【0112】

40

この試験における、印加した電流密度と水素発生速度の関係を図 4 3 に示す。

電流密度 40 mA / cm² 以下の条件で水素発生効率 (水素発生の電気量効率) 100 % 以上の領域 (図 4 3 において水素発生効率が 100 % の線を破線で示してある) があり、この領域で運転を行えば、投入電気エネルギー以上の水素が得られることが分った。

【0113】

図 4 4 に図 4 3 の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素発生量 (水素生成速度) は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 400 mV 以上で水素が発生し、600 mV 以上では水素発生量はほぼ一定となること、空気流量が少ない方が水素が発生しやすいことが分った。

【0114】

50

印加した電流密度と運転電圧の関係を図 4 5 に示す。

図 4 3 で認められた水素発生効率 1 0 0 % 以上の領域はいずれも図 4 5 の 6 0 0 m V 以下の運転電圧であった。

【 0 1 1 5 】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図 4 6 に示す。

運転電圧が 1 0 0 0 m V 付近でも、エネルギー効率は 1 0 0 % 以上であり、特に、運転電圧 6 0 0 m V 以下で、空気流量 3 0 ~ 5 0 m l / 分の場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【 0 1 1 6 】

次に、エネルギー効率が高かった (1 0 5 0 %)、温度 5 0 、燃料流量 5 m l / 分、空気流量 5 0 m l / 分、電流密度 4 . 8 m A / c m ² の条件でガスを発生させ、ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。その結果、発生ガス中には水素が約 8 6 % 含まれ、水素生成速度は 7 . 8 m l / 分であることが確認された。なお、C O は検出されなかった。

【 0 1 1 7 】

(水素製造例 3 - 2)

水素製造例 3 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 3 0 で、空気極側に空気を 1 0 ~ 7 0 m l / 分の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液 (燃料) を 5 m l / 分の流量で流し、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度、エネルギー効

【 0 1 1 8 】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 4 7 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 4 8 に示す。

これより、水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 4 0 0 m V 以上で水素が発生し、空気流量が少ない方が水素が発生しやすいこと、空気流量 1 0 m l / 分の場合には、6 0 0 m V 以上で水素発生量はほぼ一定となるが、空気流量 3 0 m l / 分の場合には、8 0 0 m V 以上で増加の傾向を示し、これよりさらに空気流量が多い場合には、運転電圧が高くないと水素が発生しないことが分った。

【 0 1 1 9 】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図 4 9 に示す。

運転電圧が 1 0 0 0 m V 付近でも、エネルギー効率は 1 0 0 % 以上であり、特に、運転電圧 6 0 0 m V 以下で、空気流量 3 0 m l / 分の場合に、エネルギー効率が低いことが分かった。

【 0 1 2 0 】

(水素製造例 3 - 3)

セル温度を 7 0 とした以外は、水素製造例 3 - 2 と同じ条件で試験を実施し、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

【 0 1 2 1 】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 5 0 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 5 1 に示す。

これより、水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 4 0 0 m V 以上で水素が発生し、空気流量が少ない方が水素が発生しやすいこと、空気流量 1 0 m l / 分の場合には、6 0 0 m V 以上で水素発生量はほぼ一定となるが、空気流量 3 0 m l / 分の場合には、8 0 0 m V 以上で増加の傾向を示し、これよりさらに空気流量が多い場合には、運転電圧が高くないと水素が発生しないことが分った。

【 0 1 2 2 】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図 5 2 に示す。

運転電圧が 1 0 0 0 m V 付近でも、エネルギー効率は 1 0 0 % 以上であり、特に、運転

電圧 600 mV 以下で、空気流量 10 ~ 30 ml / 分の場合に、エネルギー効率が低いことが分かった。

【0123】

(水素製造例 3 - 4)

水素製造例 3 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 90 ° で、空気極側に空気を 10 ~ 200 ml / 分の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液 (燃料) を 5 ml / 分の流量で流し、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

【0124】

10

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 53 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 54 に示す。

これより、水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 300 mV 以上で水素が発生し、空気流量が少ない方が水素が発生しやすいこと、空気流量 10 ml / 分の場合には、500 mV 以上で水素発生量はほぼ一定となるが、空気流量 50 ~ 100 ml / 分の場合には、800 mV 以上で増加の傾向を示し、空気流量 200 ml / 分の場合には、800 mV 以上でないと水素が発生しないことが分かった。

【0125】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図 55 に示す。

運転電圧が 1000 mV 付近でも、エネルギー効率は 100 % 以上であり、特に、運転電圧 500 mV 以下で、空気流量 50 ml / 分の場合に、エネルギー効率が低いことが分かった。

20

【0126】

次に、水素製造例 3 - 1 ~ 3 - 4 の各温度における空気流量 50 ml / 分の場合の、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 56 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 57 に示す。

これより、水素発生量は温度に依存する傾向を示し、運転温度が高い方が、低い運転電圧で水素が発生し、水素発生量も多いことが分かった。

【0127】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図 58 に示す。

30

運転電圧が 1000 mV 付近でも、エネルギー効率は 100 % 以上であり、特に、600 mV 以下で、エネルギー効率が低いことが分かった。

【0128】

(水素製造例 3 - 5)

水素製造例 3 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 50 ° で、空気極側に空気を 50 ml / 分の流量で、燃料極側の燃料流量を、1.5、2.5、5.0、7.5、10.0 ml / 分と変化させた条件とし、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

【0129】

40

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 59 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 60 に示す。

水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 400 mV 以上で水素が発生し、燃料流量が多い方が水素が発生しやすく、いずれの燃料流量の場合でも、水素生成速度は 800 mV 以上で増加する傾向が観測された。

【0130】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図 61 に示す。

いずれの燃料流量の場合も、運転電圧が 1000 mV 付近でも、エネルギー効率は 100 % 以上であり、特に、運転電圧 600 mV 以下で、エネルギー効率が低いことが分かった。

50

【 0 1 3 1 】

(水素製造例 3 - 6)

水素製造例 3 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 5 0 °C で、空気極側に空気を 5 0 m l / 分の流量、燃料極側に燃料を 5 m l / 分の定流量で、燃料濃度を 0 . 5 、 1 、 2 、 3 M と変化させた条件とし、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生するガス量、エネルギー効率について検討を行った。

【 0 1 3 2 】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 6 2 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 6 3 に示す。

10

これより、いずれの燃料濃度においても、 $0 . 0 2 \text{ A} / \text{cm}^2$ 以上の領域では、印加した電流密度と水素生成速度はほぼ比例することが分かった。

また、水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 4 0 0 m V 以上で水素が発生し、燃料濃度が高い方が低い運転電圧でも水素が発生しやすく、燃料濃度が 2 M 、 3 M の場合には、4 0 0 ~ 5 0 0 m V で急激に水素生成速度が大きくなること、燃料濃度が 1 M の場合には、4 0 0 ~ 8 0 0 m V で水素生成速度はほぼ一定であるが、8 0 0 m V 以上で増加の傾向を示し、これよりさらに燃料濃度が低い場合には、運転電圧が高くないと水素が発生しないことが分かった。

【 0 1 3 3 】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図 6 4 に示す。

20

燃料濃度が 0 . 5 M の場合を除いて、運転電圧が 1 0 0 0 m V 付近でも、エネルギー効率は 1 0 0 % 以上であり、特に、運転電圧 6 0 0 m V 以下で、燃料濃度が 1 、 2 、 3 M の場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。なお、燃料濃度が 0 . 5 M の場合は、低電圧の領域で水素発生がないため、エネルギー効率の挙動は、他の条件の場合と全く異なるものとなった。

【 0 1 3 4 】

(水素製造例 3 - 7)

水素製造例 3 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 5 0 °C で、燃料極側に濃度 1 M の燃料を 5 m l / 分の定流量で、酸化極側に酸化ガスを 1 4 . 0 m l / 分の流量、酸素濃度を 1 0 、 2 1 、 4 0 、 1 0 0 % と変化させた条件とし、その時に外部から直流電源を用いて酸化極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と酸化極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度、エネルギー効率について検討を行った。ここで、酸素濃度 2 1 % のガスには空気を用い、酸素濃度 1 0 % のガスには空気に窒素を混合することによって調製したもの、酸素濃度 4 0 % のガスには空気に酸素 (酸素濃度 1 0 0 %) を混合することによって調製したものをを用いた。

30

【 0 1 3 5 】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 6 5 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 6 6 に示す。

これより、いずれの酸素濃度においても、 $0 . 0 3 \text{ A} / \text{cm}^2$ 以上の領域では、印加した電流密度と水素生成速度はほぼ比例することが分かった。

40

また、水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 4 0 0 m V 以上で水素が発生し、酸素濃度が高い方が低い運転電圧でも水素が発生しやすく、4 0 0 ~ 8 0 0 m V で水素生成速度はほぼ一定であるが、8 0 0 m V 以上で増加の傾向を示した。

【 0 1 3 6 】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図 6 7 に示す。

印加電圧が 1 0 0 0 m V 付近でも、エネルギー効率は 1 0 0 % 以上であり、特に、印加電圧 6 0 0 m V 以下で、酸素濃度が高い場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【 0 1 3 7 】

(水素製造例 3 - 8)

水素製造例 3 - 1 と同じ水素製造セル (但し、空気極は、液体を流す酸化極とした) を

50

用いて、水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度 30、50、70、90 で、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液（燃料）を 5 ml / 分の流量、酸化極側に 1 M の H_2O_2 （過酸化水素）を 2.6 ~ 5.5 ml / 分の流量で流し、その時に外部から直流電源を用いて酸化極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と酸化極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

ここで、過酸化水素の流量は、各温度において開回路電圧がほぼ 500 mV となるように調整した。

【0138】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 68 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 69 に示す。

これより、水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 500 mV 以上で水素が発生し、800 mV 以上で増加の傾向を示し、運転温度が高い方が水素が発生しやすいことが分かった。

【0139】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図 70 に示す。

運転電圧が 1000 mV 付近でも、エネルギー効率は 100 % 以上であり、特に、運転電圧 800 mV 以下で、温度 90 の場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【0140】

ここで、重要な点は、上記参考例 3 では水素製造セルに外部から印加した電流以上の水素を取り出していることである。言いかえると参考例 3 の水素製造セルでは、投入した電気エネルギー以上のエネルギーの水素を製造していることになる。しかも、30 ~ 90 といった脅威的な低温度での改質であり、従来にない、全く新規な水素製造装置であると考えられるから、この水素製造装置をパッシブ型水素製造装置とした場合に効果は大きい。

【0141】

以下の参考例 4 ~ 8 においては、メタノール以外の燃料を使用して、開回路条件の水素製造装置により水素を製造する場合の例を示す。

【0142】

（参考例 4）

開回路条件の水素製造装置により水素を製造する場合の他の例（燃料としてエタノールを使用）を示す。

【0143】

水素製造例 1 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 80 において、濃度 1 M のエタノール水溶液（燃料）を、5 ml / 分の流量で、空気を、65 ml / 分の流量で流し、セルの開回路電圧、燃料極側から発生するガスの生成速度を測定した。発生ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーで分析し、水素生成速度を求めた。

結果を表 1 に示す。

【0144】

【表 1】

空気	開回路電圧	ガス生成速度	H_2 濃度	H_2 生成速度
/ml/min	/mV	/ml/min	/%	/ml/min
65	478	0.6	65.2	0.39

【0145】

表 1 に示されるように、開回路電圧 478 mV で、水素の発生することが確認されたが、水素生成速度は小さかった。

【0146】

（参考例 5）

開回路条件の水素製造装置により水素を製造する場合の他の例（燃料としてエチレングリコールを使用）を示す。

【0147】

水素製造例1-1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度80℃において、濃度1Mのエチレングリコール水溶液（燃料）を、5ml/分の流量で、空気を、105ml/分の流量で流し、セルの開回路電圧、燃料極側から発生するガスの生成速度を測定した。発生ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーで分析し、水素生成速度を求めた。

結果を表2に示す。

【0148】

【表2】

10

空気	開回路電圧	ガス生成速度	H ₂ 濃度	H ₂ 生成速度
/ml/min	/mV	/ml/min	/%	/ml/min
105	474	2.4	88.4	2.12

【0149】

表2に示されるように、開回路電圧474mVで、水素の発生することが確認された。水素生成速度は、燃料がエタノール水溶液の場合と比較すると大きかったが、メタノール水溶液の場合と比較するとかなり小さい。

20

【0150】

（参考例6）

開回路条件の水素製造装置により水素を製造する場合の他の例（燃料として2-プロパノールを使用）を示す。

【0151】

水素製造例1-1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度80℃において、濃度1Mの2-プロパノール水溶液（燃料）を、5ml/分の流量で、空気を、35ml/分の流量で流し、セルの開回路電圧、燃料極側から発生するガスの生成速度を測定した。発生ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーで分析し、水素生成速度を求めた。

結果を表3に示す。

30

【0152】

【表3】

空気	開回路電圧	ガス生成速度	H ₂ 濃度	H ₂ 生成速度
/ml/min	/mV	/ml/min	/%	/ml/min
35	514	3.96	95.6	3.78

【0153】

表3に示されるように、開回路電圧514mVで、水素の発生することが確認された。水素生成速度は、燃料がエタノール水溶液、エチレングリコール水溶液の場合と比較すると大きく、最もメタノール水溶液の場合に近かった。特に、発生ガス中の水素濃度が極めて高かった。

40

【0154】

（参考例7）

開回路条件の水素製造装置により水素を製造する場合の他の例（燃料としてジエチルエーテルを使用）を示す。

水素製造例1-1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度80℃において、燃料極側に、濃度1Mのジエチルエーテル水溶液を5ml/分の流量で流し、空気極側に、空気を20ml/分の流量で流し、セルの開回路電圧、燃料極側から発生するガスの生成速度を測

50

定した。発生ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーで分析し、水素生成速度を求めた。

結果を表 4 に示す。

【 0 1 5 5 】

【表 4】

空気	開回路電圧	ガス生成速度	H ₂ 濃度	H ₂ 生成速度
/ml/min	/mV	/ml/min	/%	/ml/min
20	565	3.0	7.6	0.23

10

【 0 1 5 6 】

表 4 に示されるように、開回路電圧 5 6 5 m V で、水素の発生することが確認された。燃料としてアルコールを用いた場合と比較して、発生ガス中の水素濃度が小さく、水素生成速度も小さかった。

【 0 1 5 7 】

(参考例 8)

開回路条件の水素製造装置により水素を製造する場合の他の例 (燃料としてホルムアルデヒド、蟻酸を使用) を示す。

水素製造例 1 - 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 5 0 において、燃料極側に、それぞれ、濃度 1 M のホルムアルデヒド水溶液、濃度 1 M の蟻酸水溶液を、5 m l / 分の流量で流し、空気極側に、空気を 0 ~ 1 0 0 m l / 分の流量で流し、セルの開回路電圧、燃料極側から発生するガスの生成速度を測定した。発生ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーで分析し、水素生成速度を求めた。

20

結果を、メタノールを使用した場合とともに、図 7 1 及び図 7 2 に示す。

【 0 1 5 8 】

図 7 1 に示されるように、ホルムアルデヒド、蟻酸の場合にも、メタノールと同様に、空気流量を少なくすることによって、セルの燃料極側から、水素の発生が確認された。また、水素生成速度は、メタノールが最も大きく、ホルムアルデヒド、蟻酸の順であり、さらに、この順に、空気流量を少なくしないと、水素が発生しないことが分かった。

30

【 0 1 5 9 】

図 7 2 より、ホルムアルデヒド、蟻酸の場合にも、メタノールと同様に、水素生成速度 (水素発生量) は開回路電圧に依存する傾向を示し、開回路電圧 2 0 0 ~ 8 0 0 m V で水素が発生することが分かった。また、蟻酸の場合には、メタノール、ホルムアルデヒドより開回路電圧が低い状態で水素が発生しており、水素生成速度のピークも、メタノール、ホルムアルデヒドが、5 0 0 m V 程度であるのに対し、蟻酸の場合には、低い開回路電圧 (3 5 0 m V 程度) で観察された。

【 0 1 6 0 】

次に、開回路条件の水素製造装置 (燃料としてメタノールを使用) をパッシブ型水素製造装置とした場合の実施例を示す。

40

【実施例 1】

【 0 1 6 1 】

水素製造例 1 - 1 と同じ M E A を用いて、それぞれ、空気を流すため、および燃料を流すための流路を設け、図 1 (d) 及び (e) に示すように、空気極に面して多数の空気取り入れ口を形成するとともに、燃料を流すための流路に、燃料を充填し、重力及びガス拡散層の毛管力によって燃料極に供給するように構成した。さらに、ガスリークを防止するためにフェノール樹脂を含浸させたグラファイト製の空気極セパレータ板、燃料極セパレータ板によって挟み込み、水素製造セルを構成した。

【 0 1 6 2 】

このようにして作製した水素製造セルを電気炉内に設置し、セル温度 (運転温度) 3 0

50

及び50で、空気ブロー、燃料ポンプは用いずに、空気極側に、空気取り入れ口から空気を自然拡散によって供給し、燃料極側に、燃料カートリッジ中の1.0Mのメタノール水溶液（燃料）を供給し、その時の燃料極と空気極の電圧差（オープン電圧）、燃料極側で発生する水素生成速度について検討を行った。

【0163】

まず、30で空気を自然拡散により供給し、燃料極側から発生するガス発生量（水素生成速度）、オープン電圧（開回路電圧）を測定した。

【0164】

時間の経過と開回路電圧及び水素生成速度との関係を図73に示す。

図74に図73の結果を開回路電圧と水素生成速度との関係として整理した。

10

これより、水素生成速度は開回路電圧に依存する傾向を示し、アクティブ型水素製造装置の場合と同様に、開回路電圧400～600mVで水素が発生することが分かった。本実施例1では、燃料の供給量は約2mlであったが、約15分間の水素の発生が認められた。

【実施例2】

【0165】

実施例1と同じ水素製造セルを用いて、次に、50で空気を自然拡散により供給し、燃料極側から発生するガス発生量（水素生成速度）、開回路電圧を測定した。

【0166】

時間の経過と開回路電圧及び水素生成速度との関係を図75に示す。

20

図76に図75の結果を開回路電圧と水素生成速度との関係として整理した。

これより、水素生成速度は開回路電圧に依存する傾向を示し、同様に、開回路電圧400～600mVで水素が発生することが分かった。本実施例2では、燃料の供給量は約2mlであったが、約13分間の水素の発生が認められた。

【実施例3】

【0167】

燃料を流すための流路に、燃料ポンプから燃料を供給する手段を採用する以外は、実施例1と同様に水素製造セルを構成し、このようにして作製した水素製造セルを電気炉内に設置し、セル温度（運転温度）30で、空気ブローは用いずに、空気極側に、空気取り入れ口から空気を自然拡散によって供給し、燃料極側に、1.0ml/分の定流量で1.0Mのメタノール水溶液（燃料）を供給して、その時の燃料極と空気極の電圧差（オープン電圧）、燃料極側で発生する水素生成速度について検討を行った。

30

【0168】

その結果を図77に示す。

これより、開回路電圧400mV程度で水素が発生することが確認された。

【実施例4】

【0169】

セル温度（運転温度）を50とした以外は、実施例3と同様にして、燃料極と空気極の電圧差（オープン電圧）、燃料極側で発生する水素生成速度について検討を行った。

【0170】

40

その結果を図78に示す。

これより、同様に開回路電圧400mV程度で水素が発生することが確認された。

【0171】

以上のように、本発明のパッシブ型水素製造装置は、有機物を含む燃料を100以下で分解して水素を含むガスを製造することができ、有機物と水を含む燃料を燃料極に供給するためのポンプや空気を空気極に供給するためのブローが不要になり、補機エネルギーが節約でき、水素製造装置をさらに小型にすることができるものである。

【0172】

次に、このパッシブ型水素製造装置の応用について説明する。

本発明のパッシブ型水素製造装置は、図79に示されるように、パッシブ型固体高分子

50

型燃料電池（２２）と接続して、パッシブ型固体高分子型燃料電池の燃料極（２４）にパッシブ型水素製造装置で製造した水素を含むガスを供給することにより、パッケージ型燃料電池発電装置とすることができる。パッシブ型固体高分子型燃料電池（２２）としては、隔膜（２３）の一方の面に燃料極（２４）を設け、隔膜（２３）の他方の面に空気極（２５）を設けた従来のものを採用することができる。

【０１７３】

このパッシブ型固体高分子型燃料電池（２２）の燃料極（２４）の近傍には、図８０に示されるように、水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収するためのアルカリ、ゼオライト等からなる二酸化炭素吸収部（２６）を設けることが好ましい。

【０１７４】

また、本発明のパッシブ型水素製造装置は、図８１に示されるように、燃料ポンプ（２８）及び空気ブローア（２９）を有する従来のアクティブ型固体高分子型燃料電池（２７）と接続して、アクティブ型固体高分子型燃料電池の燃料極にパッシブ型水素製造装置で製造した水素を含むガスを供給することにより、パッケージ型燃料電池発電装置とすることができる。

【０１７５】

なお、図示していないが、アクティブ型固体高分子型燃料電池と組み合わせた場合には、パッシブ型水素製造装置の水素製造セル（１０）とラジエーター（３０）との間に二酸化炭素吸収部を設けることもできる。

【図面の簡単な説明】

【０１７６】

【図１（ａ）】空気取り入れ口に調整バルブを有するパッシブ型水素製造装置の一例を示す図である。

【図１（ｂ）】スライド式空気取り入れ口を有するパッシブ型水素製造装置の一例を示す図である。

【図１（ｃ）】自然拡散又は自然対流を補助するためのファンを有するパッシブ型水素製造装置の一例を示す図である。

【図１（ｄ）】実施例で使用した多数の空気取り入れ口を有するパッシブ型水素製造装置の正面図である。

【図１（ｅ）】実施例で使用した多数の空気取り入れ口を有するパッシブ型水素製造装置の斜視図である。

【図２】実施例１における水素製造セル（外部から電気エネルギーを供給しないもの）の概略図である。

【図３】異なる温度（３０～７０）における空気流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係を示す図である（水素製造例１－１）。

【図４】異なる温度（３０～７０）におけるオープン電圧と水素生成速度との関係を示す図である（水素製造例１－１）。

【図５】異なる燃料流量における空気流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係（温度７０）を示す図である（水素製造例１－２）。

【図６】異なる燃料流量におけるオープン電圧と水素生成速度との関係（温度７０）を示す図である（水素製造例１－２）。

【図７】異なる燃料濃度における空気流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係（温度７０）を示す図である（水素製造例１－３）。

【図８】異なる燃料濃度におけるオープン電圧と水素生成速度との関係（温度７０）を示す図である（水素製造例１－３）。

【図９】厚さの異なる電解質膜における空気流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係を示す図である（水素製造例１－４）。

【図１０】厚さの異なる電解質膜におけるオープン電圧と水素生成速度との関係を示す図である（水素製造例１－４）。

【図１１】異なる温度（３０～９０）における空気流量と水素生成速度及びオープン電

10

20

30

40

50

圧との関係を示す図である（水素製造例 1 - 5）。

【図 1 2】異なる温度（30～90）におけるオープン電圧と水素生成速度との関係（酸化剤：空気）を示す図である（水素製造例 1 - 5）。

【図 1 3】異なる燃料流量における空気流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係（温度 50）を示す図である（水素製造例 1 - 6）。

【図 1 4】異なる燃料流量におけるオープン電圧と水素生成速度との関係（温度 50）を示す図である（水素製造例 1 - 6）。

【図 1 5】異なる燃料濃度における空気流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係（温度 50）を示す図である（水素製造例 1 - 7）。

【図 1 6】異なる燃料濃度におけるオープン電圧と水素生成速度との関係（温度 50）を示す図である（水素製造例 1 - 7）。

【図 1 7】異なる酸素濃度における酸化ガス流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係（温度 50）を示す図である（水素製造例 1 - 8）。

【図 1 8】異なる酸素濃度におけるオープン電圧と水素生成速度との関係（温度 50）を示す図である（水素製造例 1 - 8）。

【図 1 9】異なる温度（30～90）における H_2O_2 流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係を示す図である（水素製造例 1 - 10）。

【図 2 0】異なる温度（30～90）におけるオープン電圧と水素生成速度との関係（酸化剤： H_2O_2 ）を示す図である（水素製造例 1 - 10）。

【図 2 1】実施例 2 における水素製造セル（電気エネルギーを取り出す手段を備えたもの）の概略図である。

【図 2 2】異なる空気流量における取り出した電流密度と運転電圧との関係（放電：温度 50）を示す図である（水素製造例 2 - 1）。

【図 2 3】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係（放電：温度 50）を示す図である（水素製造例 2 - 1）。

【図 2 4】異なる空気流量における取り出した電流密度と運転電圧との関係（放電：温度 30）を示す図である（水素製造例 2 - 2）。

【図 2 5】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係（放電：温度 30）を示す図である（水素製造例 2 - 2）。

【図 2 6】異なる空気流量における取り出した電流密度と運転電圧との関係（放電：温度 70）を示す図である（水素製造例 2 - 3）。

【図 2 7】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係（放電：温度 70）を示す図である（水素製造例 2 - 3）。

【図 2 8】異なる空気流量における取り出した電流密度と運転電圧との関係（放電：温度 90）を示す図である（水素製造例 2 - 4）。

【図 2 9】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係（放電：温度 90）を示す図である（水素製造例 2 - 4）。

【図 3 0】異なる温度における取り出した電流密度と運転電圧との関係（放電：空気流量 50 ml / 分）を示す図である。

【図 3 1】異なる温度における運転電圧と水素生成速度との関係（放電：空気流量 50 ml / 分）を示す図である。

【図 3 2】異なる温度における取り出した電流密度と運転電圧との関係（放電：空気流量 100 ml / 分）を示す図である。

【図 3 3】異なる温度における運転電圧と水素生成速度との関係（放電：空気流量 100 ml / 分）を示す図である。

【図 3 4】異なる燃料流量における取り出した電流密度と運転電圧との関係（放電：温度 50）を示す図である（水素製造例 2 - 5）。

【図 3 5】異なる燃料流量における運転電圧と水素生成速度との関係（放電：温度 50）を示す図である（水素製造例 2 - 5）。

【図 3 6】異なる燃料濃度における取り出した電流密度と運転電圧との関係（放電：温度

10

20

30

40

50

50)を示す図である(水素製造例2-6)。

【図37】異なる燃料濃度における運転電圧と水素生成速度との関係(放電:温度50)を示す図である(水素製造例2-6)。

【図38】異なる酸素濃度における取り出した電流密度と運転電圧との関係(放電:温度50)を示す図である(水素製造例2-7)。

【図39】異なる酸素濃度における運転電圧と水素生成速度との関係(放電:温度50)を示す図である(水素製造例2-7)。

【図40】異なる温度における取り出した電流密度と運転電圧との関係(放電:酸化剤 H_2O_2)を示す図である(水素製造例2-8)。

【図41】異なる温度における運転電圧と水素生成速度との関係(放電:酸化剤 H_2O_2)を示す図である(水素製造例2-8)。

【図42】実施例3における水素製造セル(外部から電気エネルギーを印加する手段を備えたもの)の概略図である。

【図43】異なる空気流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係(充電:温度50)を示す図である(水素製造例3-1)。

【図44】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係(充電:温度50)を示す図である(水素製造例3-1)。

【図45】異なる空気流量における印加した電流密度と運転電圧との関係(充電:温度50)を示す図である(水素製造例3-1)。

【図46】異なる空気流量における運転電圧とエネルギー効率の関係(充電:温度50)を示す図である(水素製造例3-1)。

【図47】異なる空気流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係(充電:温度30)を示す図である(水素製造例3-2)。

【図48】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係(充電:温度30)を示す図である(水素製造例3-2)。

【図49】異なる空気流量における運転電圧とエネルギー効率の関係(充電:温度30)を示す図である(水素製造例3-2)。

【図50】異なる空気流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係(充電:温度70)を示す図である(水素製造例3-3)。

【図51】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係(充電:温度70)を示す図である(水素製造例3-3)。

【図52】異なる空気流量における運転電圧とエネルギー効率の関係(充電:温度70)を示す図である(水素製造例3-3)。

【図53】異なる空気流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係(充電:温度90)を示す図である(水素製造例3-4)。

【図54】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係(充電:温度90)を示す図である(水素製造例3-4)。

【図55】異なる空気流量における運転電圧とエネルギー効率の関係(充電:温度90)を示す図である(水素製造例3-4)。

【図56】異なる温度における印加した電流密度と水素生成速度との関係(充電:空気流量50ml/分)を示す図である。

【図57】異なる温度における運転電圧と水素生成速度との関係(充電:空気流量50ml/分)を示す図である。

【図58】異なる温度における運転電圧とエネルギー効率の関係(充電:空気流量50ml/分)を示す図である。

【図59】異なる燃料流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係(充電:温度50)を示す図である(水素製造例3-5)。

【図60】異なる燃料流量における運転電圧と水素生成速度との関係(充電:温度50)を示す図である(水素製造例3-5)。

【図61】異なる燃料流量における運転電圧とエネルギー効率の関係(充電:温度50)

）を示す図である（水素製造例 3 - 5）。

【図 6 2】異なる燃料濃度における印加した電流密度と水素生成速度との関係（充電：温度 5 0 ）を示す図である（水素製造例 3 - 6）。

【図 6 3】異なる燃料濃度における運転電圧と水素生成速度との関係（充電：温度 5 0 ）を示す図である（水素製造例 3 - 6）。

【図 6 4】異なる燃料濃度における運転電圧とエネルギー効率の関係（充電：温度 5 0 ）を示す図である（水素製造例 3 - 6）。

【図 6 5】異なる酸素濃度における印加した電流密度と水素生成速度との関係（充電：温度 5 0 ）を示す図である（水素製造例 3 - 7）。

【図 6 6】異なる酸素濃度における運転電圧と水素生成速度との関係（充電：温度 5 0 ）を示す図である（水素製造例 3 - 7）。

10

【図 6 7】異なる酸素濃度における運転電圧とエネルギー効率の関係（充電：温度 5 0 ）を示す図である（水素製造例 3 - 7）。

【図 6 8】異なる温度における印加した電流密度と水素生成速度との関係（充電：酸化剤 H_2O_2 ）を示す図である（水素製造例 3 - 8）。

【図 6 9】異なる温度における運転電圧と水素生成速度との関係（充電：酸化剤 H_2O_2 ）を示す図である（水素製造例 3 - 8）。

【図 7 0】異なる温度における運転電圧とエネルギー効率の関係（充電：酸化剤 H_2O_2 ）を示す図である（水素製造例 3 - 8）。

【図 7 1】空気流量と水素生成速度との関係（開回路：温度 5 0 ）を示す図である（参考例 8）。

20

【図 7 2】オープン電圧と水素生成速度との関係（開回路：温度 5 0 ）を示す図である（参考例 8）。

【図 7 3】温度 3 0 における時間の経過とオープン電圧及び水素生成速度との関係（燃料ポンプなし、空気ブローなし）を示す図である（実施例 1）。

【図 7 4】温度 3 0 におけるオープン電圧と水素生成速度との関係（燃料ポンプなし、空気ブローなし）を示す図である（実施例 1）。

【図 7 5】温度 5 0 における時間の経過とオープン電圧及び水素生成速度との関係（燃料ポンプなし、空気ブローなし）を示す図である（実施例 2）。

【図 7 6】温度 5 0 におけるオープン電圧と水素生成速度との関係（燃料ポンプなし、空気ブローなし）を示す図である（実施例 2）。

30

【図 7 7】温度 3 0 におけるオープン電圧と水素生成速度との関係（燃料ポンプあり、空気ブローなし）を示す図である（実施例 3）。

【図 7 8】温度 5 0 におけるオープン電圧と水素生成速度との関係（燃料ポンプあり、空気ブローなし）を示す図である（実施例 4）。

【図 7 9】パッシブ型水素製造装置をパッシブ型固体高分子型燃料電池と接続したパッケージ型燃料電池発電装置の一例を示す図である。

【図 8 0】パッシブ型水素製造装置をパッシブ型固体高分子型燃料電池（燃料極の近傍に二酸化炭素吸収部を設けたもの）と接続したパッケージ型燃料電池発電装置の一例を示す図である。

40

【図 8 1】パッシブ型水素製造装置をアクティブ型固体高分子型燃料電池と接続したパッケージ型燃料電池発電装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

【 0 1 7 7 】

1 0 水素製造セル

1 1 水素製造セルの隔膜

1 2 水素製造セルの燃料極

1 3 有機物と水を含む燃料（メタノール水溶液）を供給するための流路

1 4 水素製造セルの酸化極（空気極）

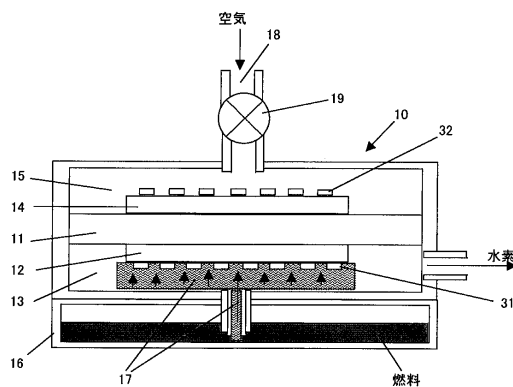
1 5 酸化剤（空気）を供給するための流路

50

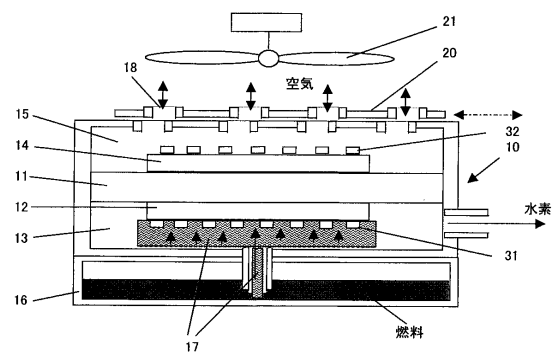
- 1 6 燃料カートリッジ
- 1 7 毛管材料（多孔体）からなる部材
- 1 8 空気取り入れ口
- 1 9 調整バルブ
- 2 0 スライド部材
- 2 1 ファン
- 2 2 パッシブ型固体高分子型燃料電池
- 2 3 パッシブ型固体高分子型燃料電池の隔膜
- 2 4 パッシブ型固体高分子型燃料電池の燃料極
- 2 5 パッシブ型固体高分子型燃料電池の空気極
- 2 6 二酸化炭素吸収部
- 2 7 アクティブ型固体高分子型燃料電池
- 2 8 燃料ポンプ
- 2 9 空気プロア
- 3 0 ラジエーター
- 3 1 燃料極に配したカーボン製の多孔板
- 3 2 酸化極に配したカーボン製の多孔板

10

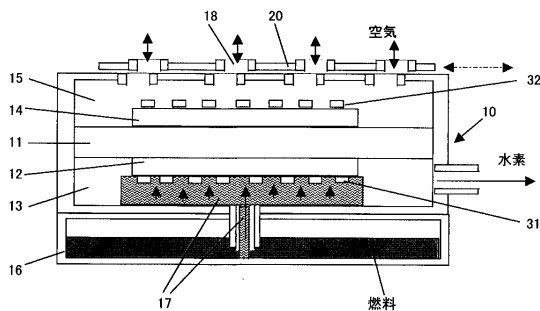
【図 1 (a)】



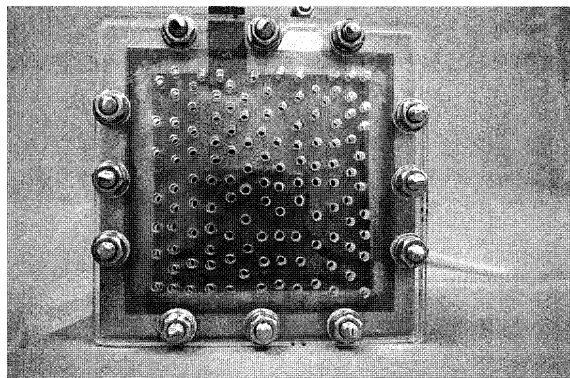
【図 1 (c)】



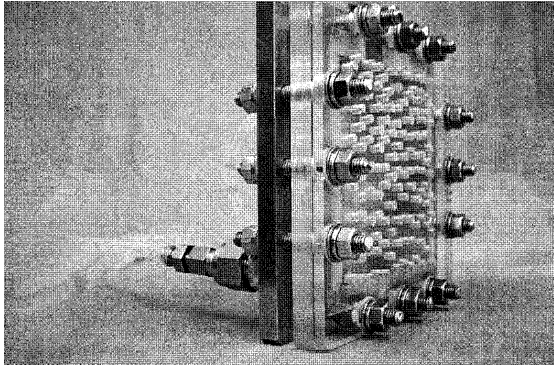
【図 1 (b)】



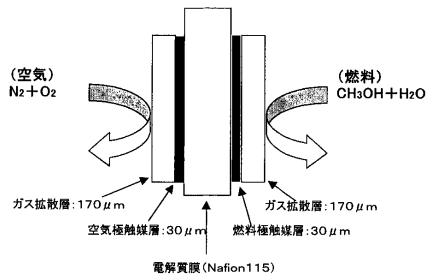
【図 1 (d)】



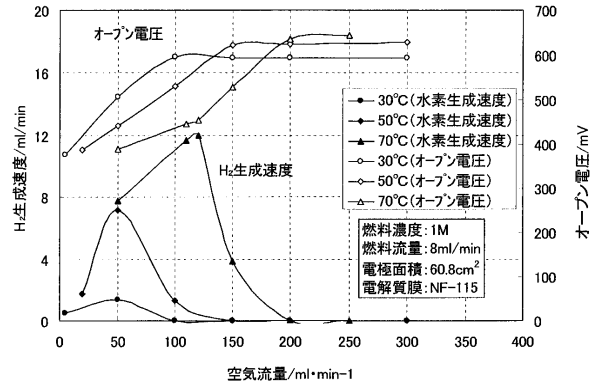
【図 1 (e)】



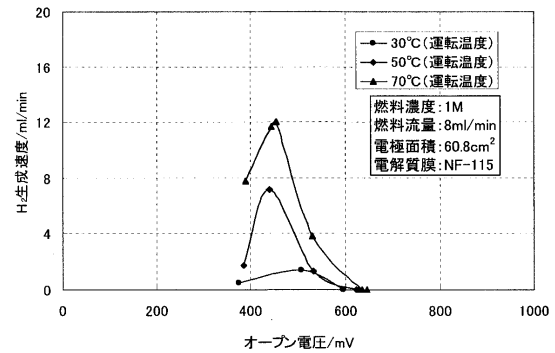
【図 2】



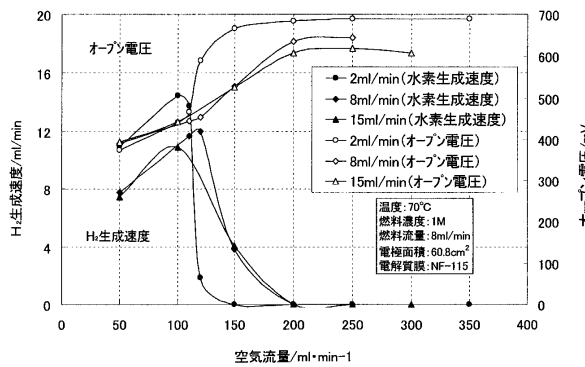
【図 3】



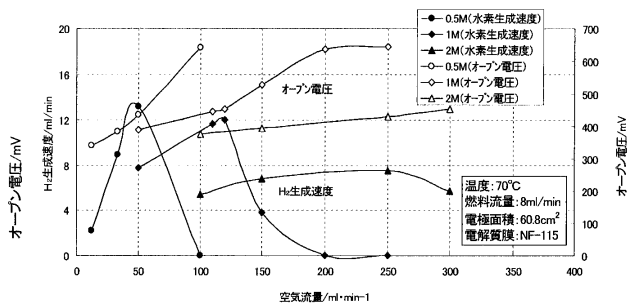
【図 4】



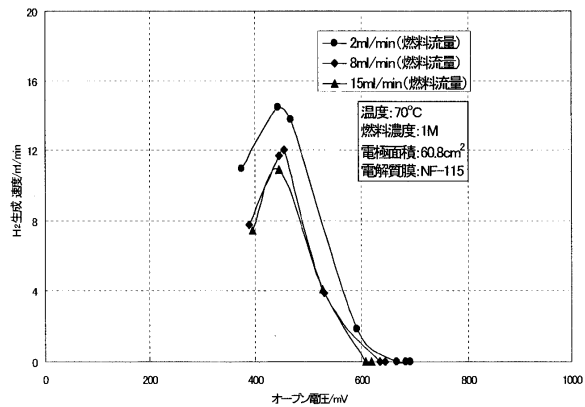
【図 5】



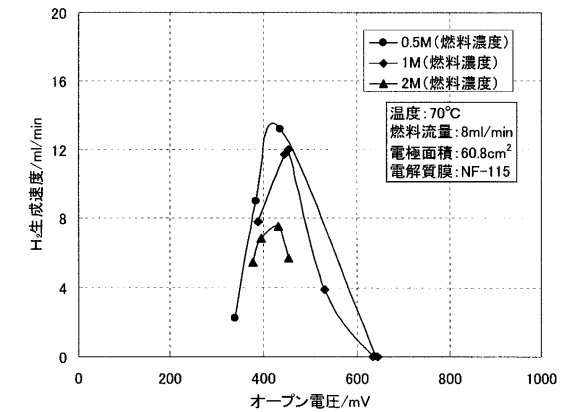
【図 7】



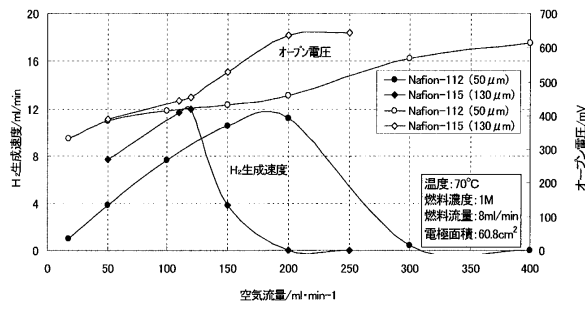
【図 6】



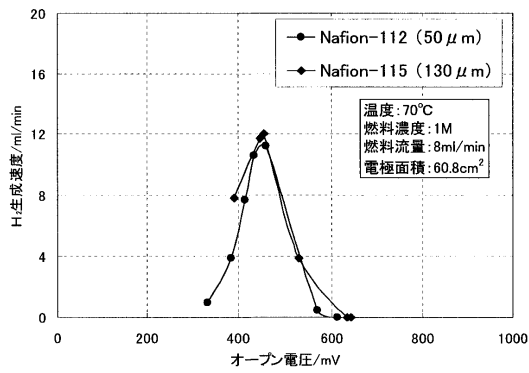
【図 8】



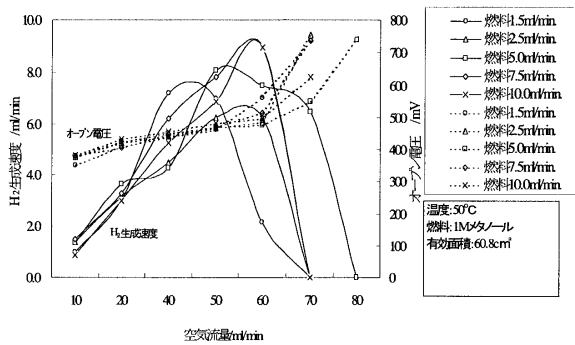
【図 9】



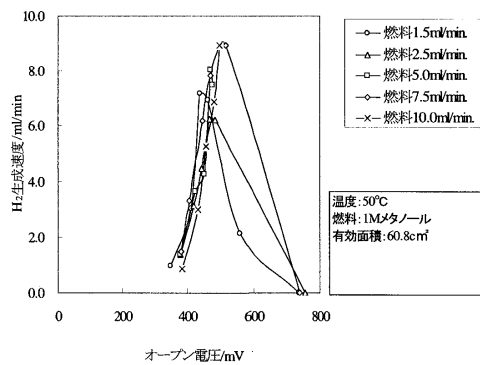
【図 10】



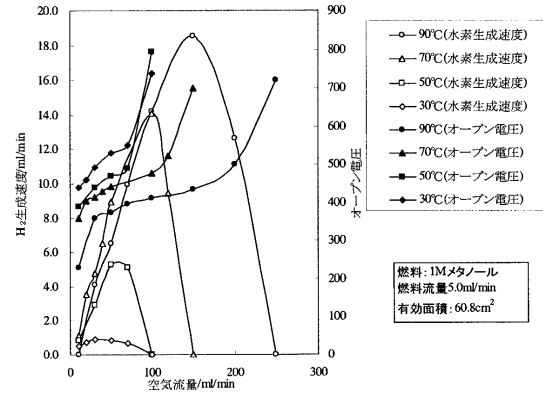
【図 13】



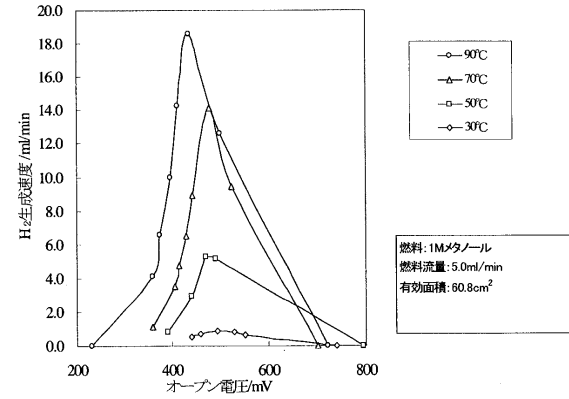
【図 14】



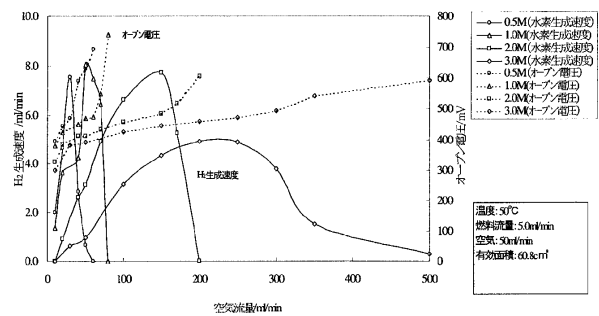
【図 11】



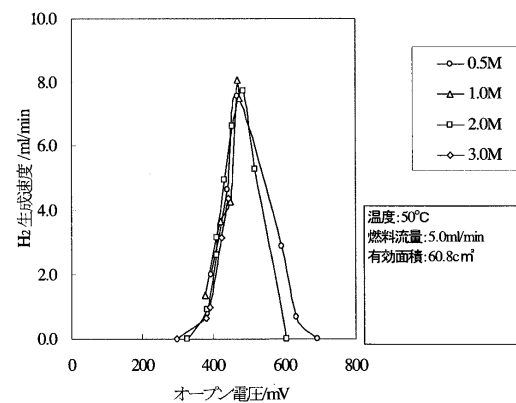
【図 12】



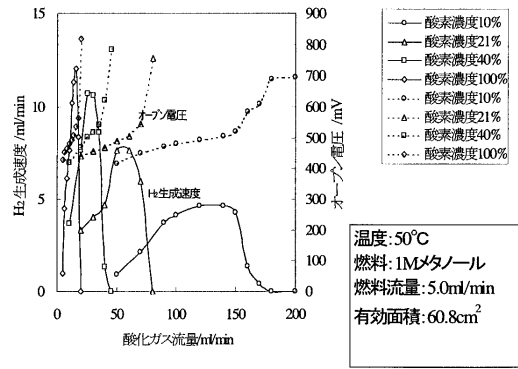
【図 15】



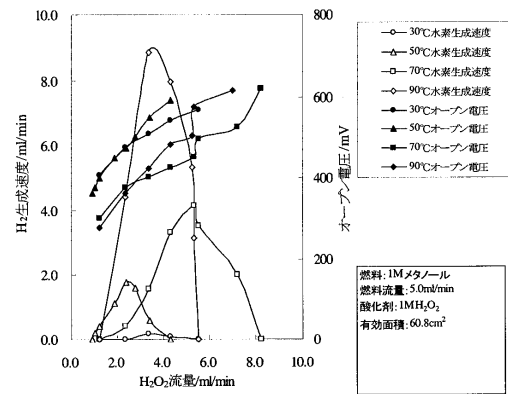
【図 16】



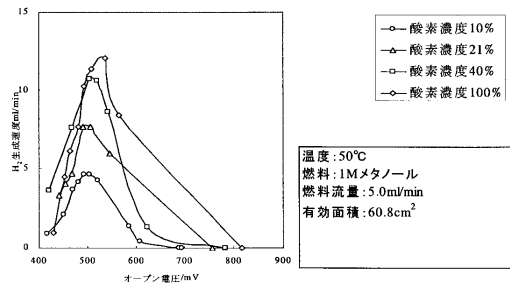
【図 17】



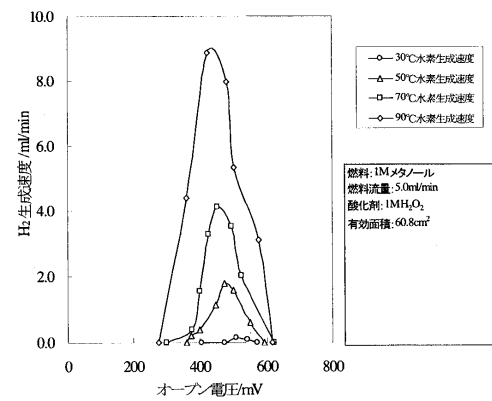
【図 19】



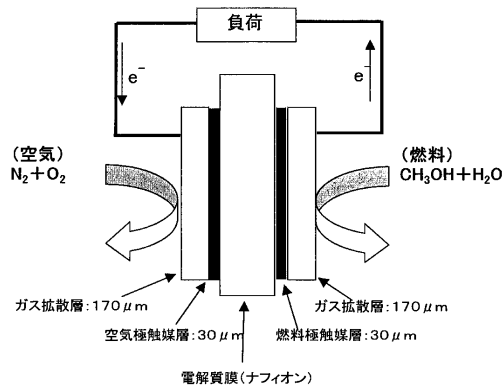
【図 18】



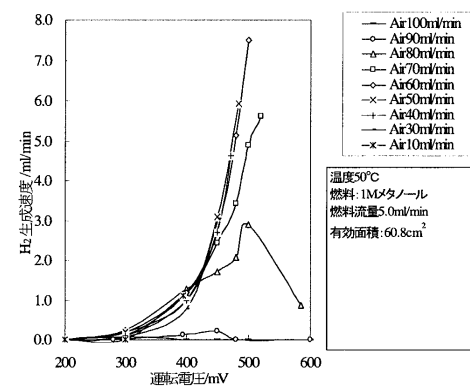
【図 20】



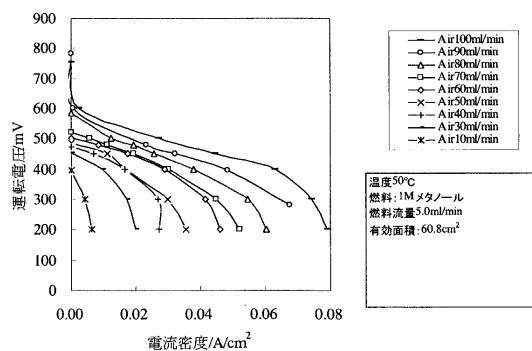
【図 21】



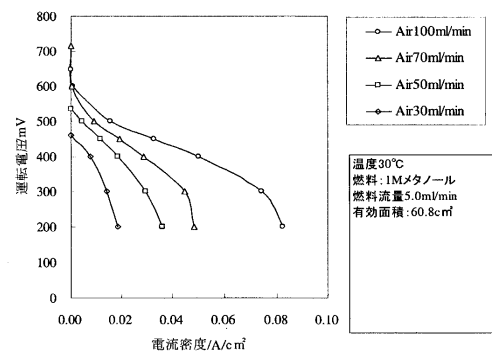
【図 23】



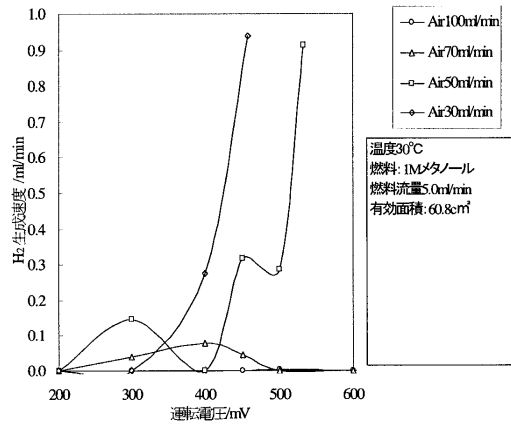
【図 22】



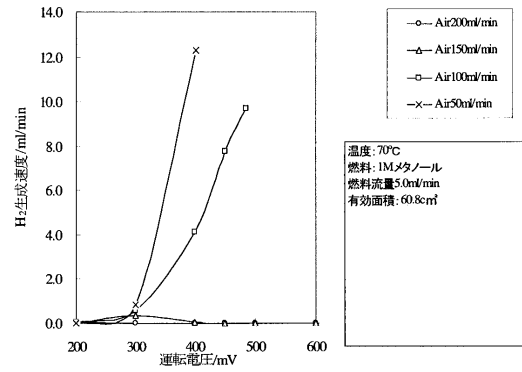
【図 24】



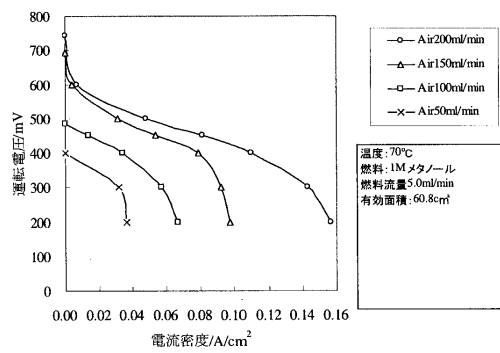
【図 25】



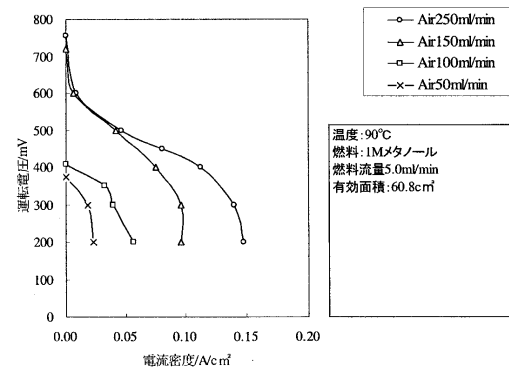
【図 27】



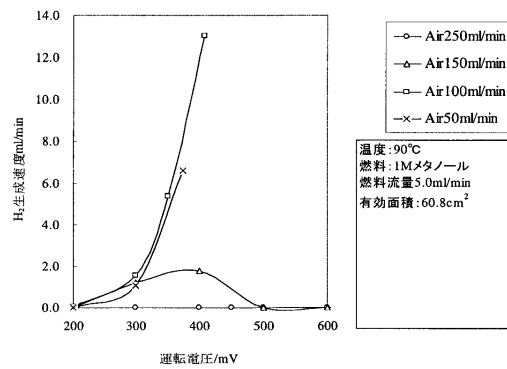
【図 26】



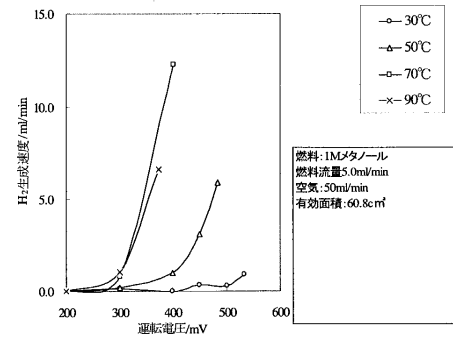
【図 28】



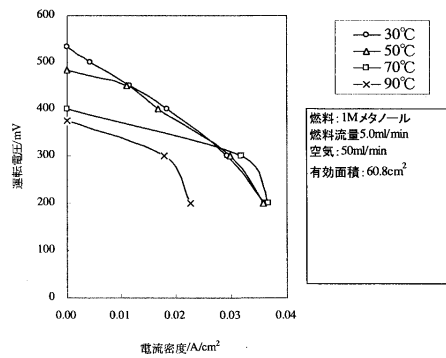
【図 29】



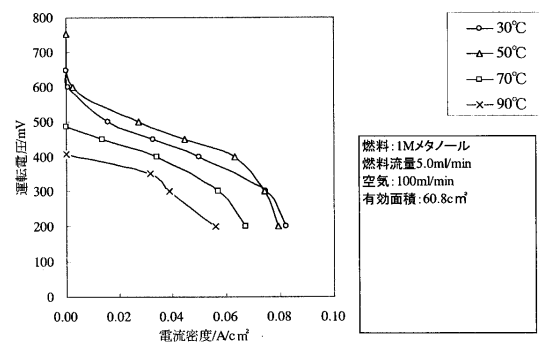
【図 31】



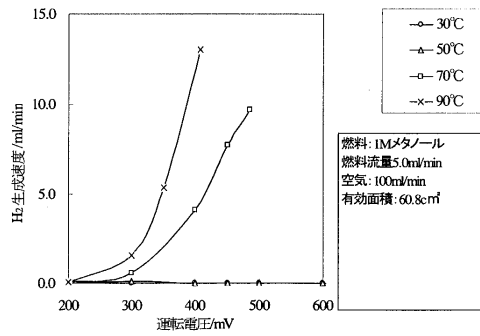
【図 30】



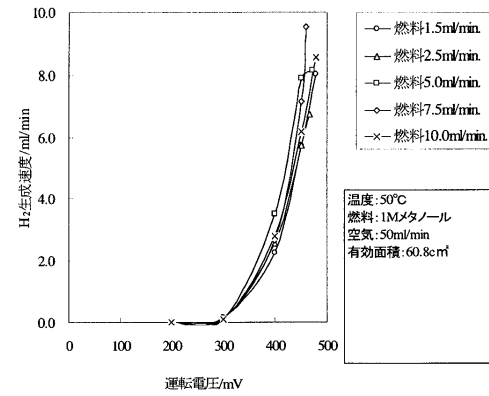
【図 32】



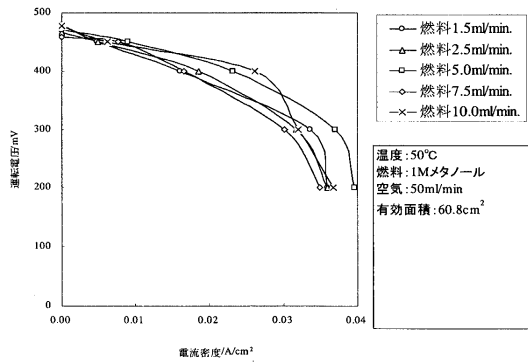
【図 3 3】



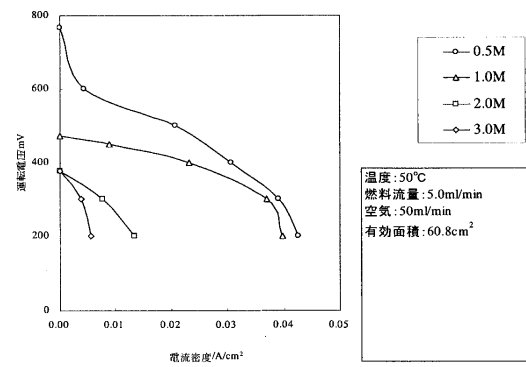
【図 3 5】



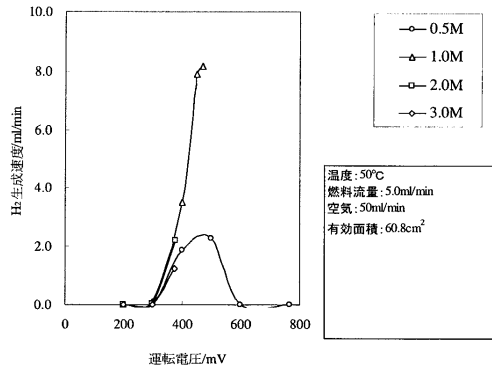
【図 3 4】



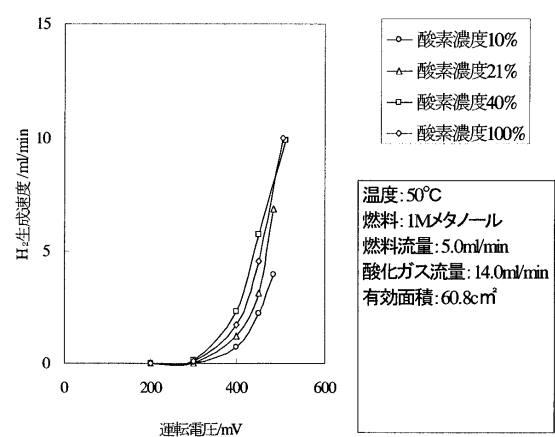
【図 3 6】



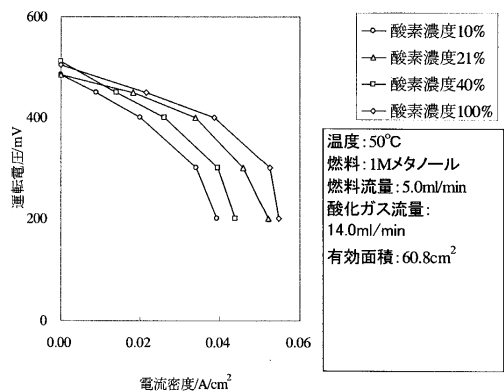
【図 3 7】



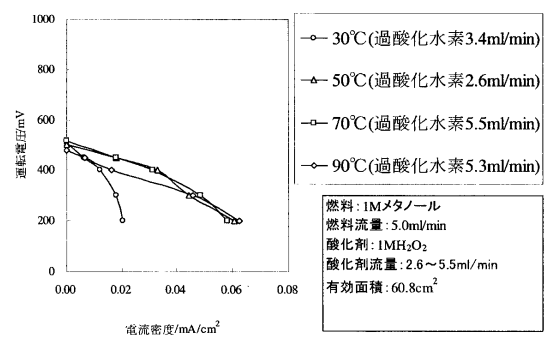
【図 3 9】



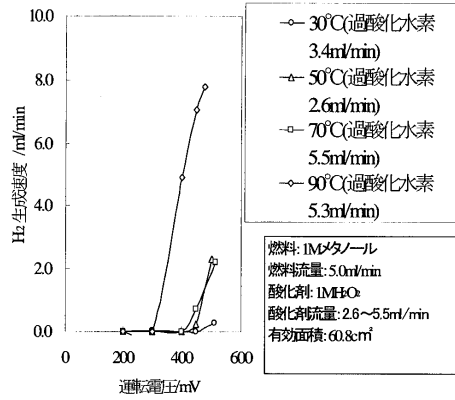
【図 3 8】



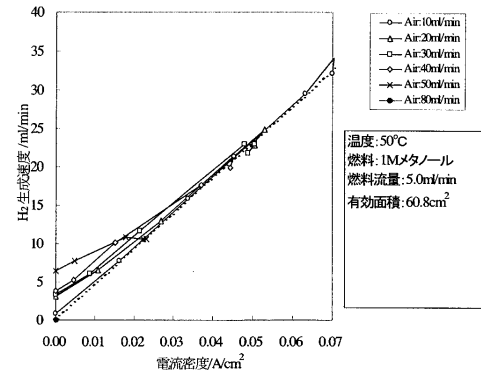
【図 4 0】



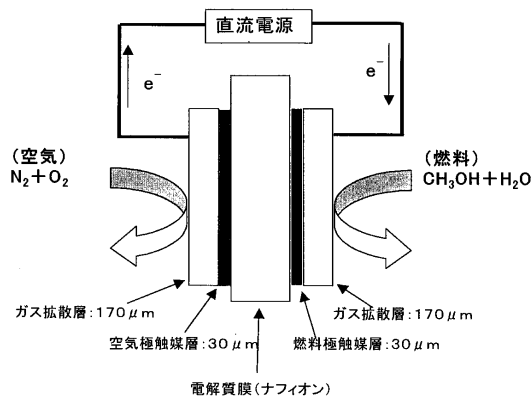
【図 4 1】



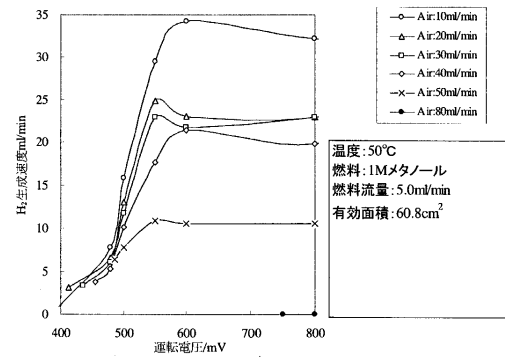
【図 4 3】



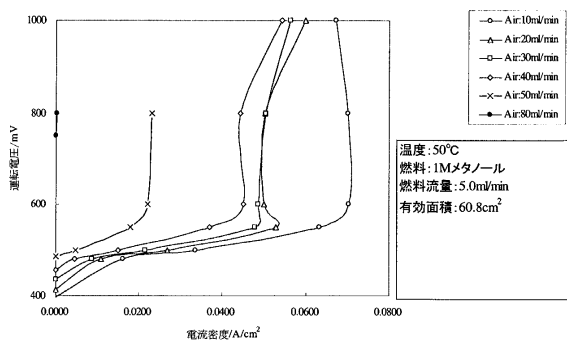
【図 4 2】



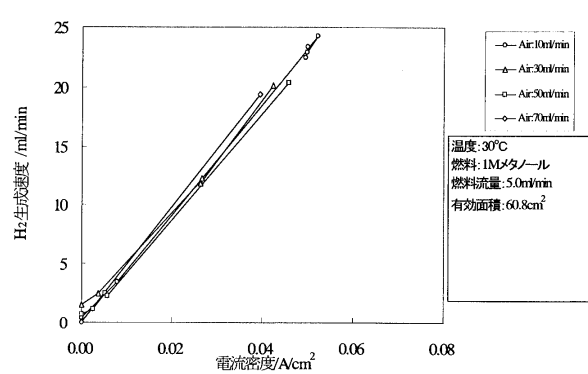
【図 4 4】



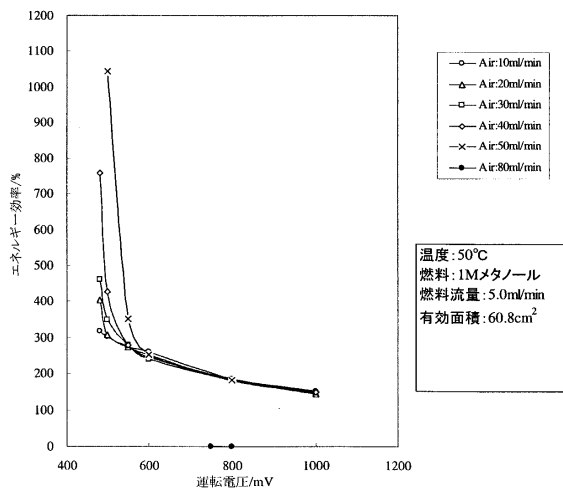
【図 4 5】



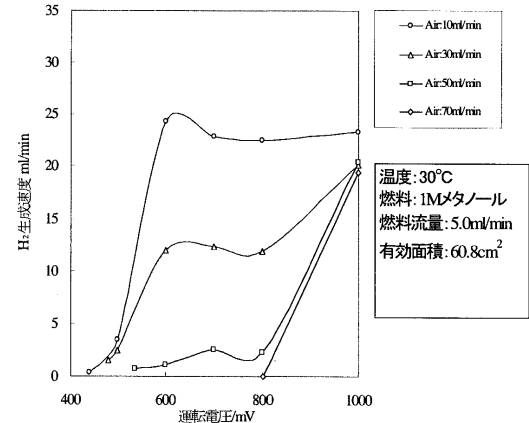
【図 4 7】



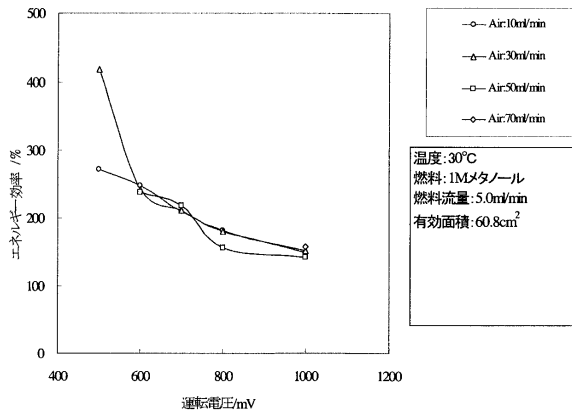
【図 4 6】



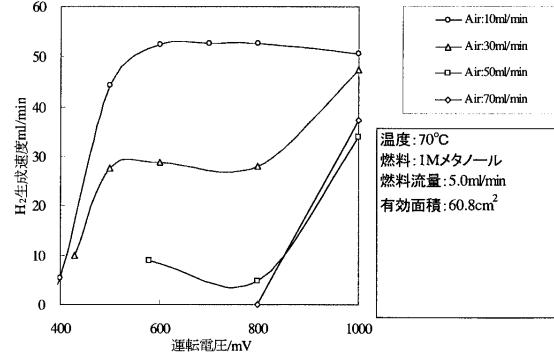
【図 4 8】



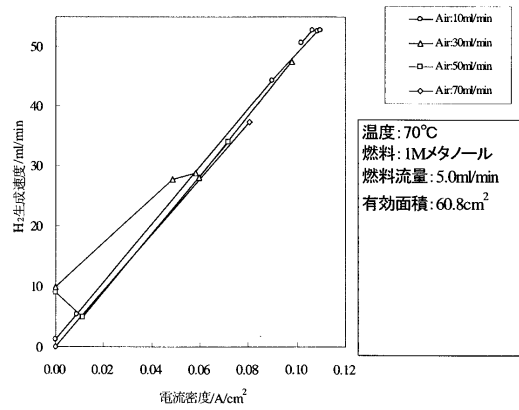
【図 49】



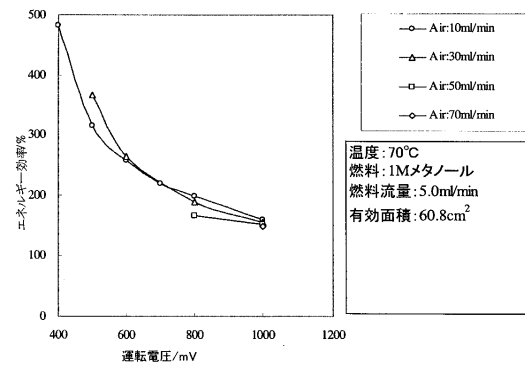
【図 51】



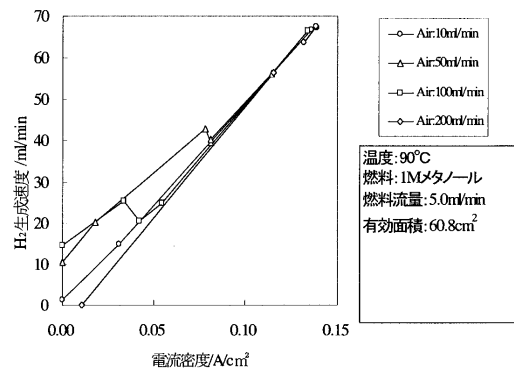
【図 50】



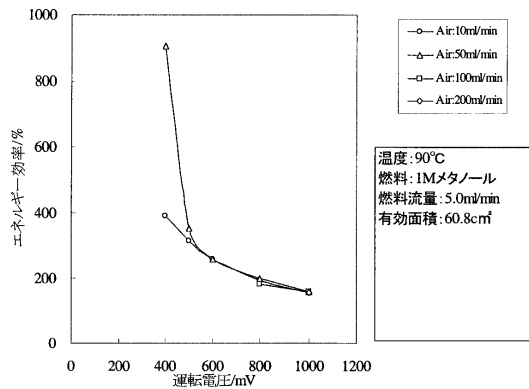
【図 52】



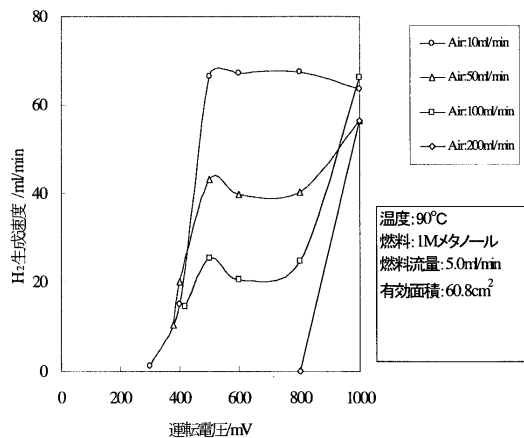
【図 53】



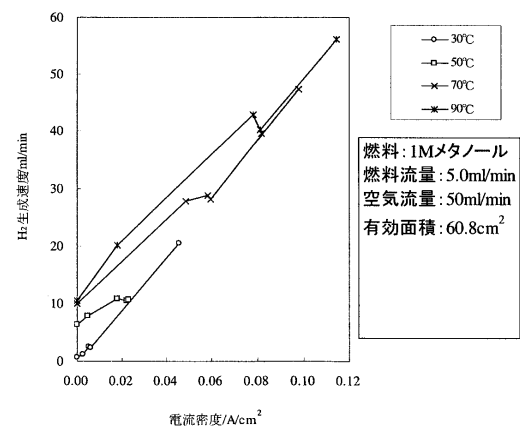
【図 55】



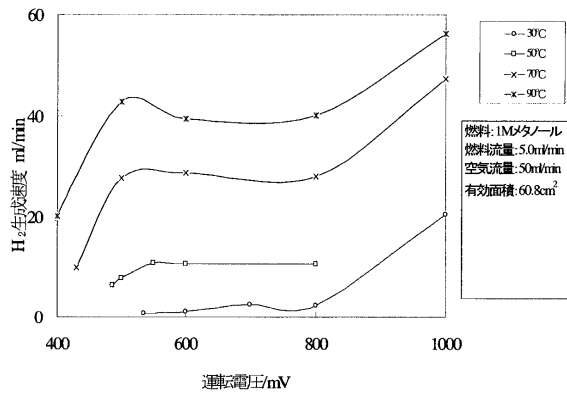
【図 54】



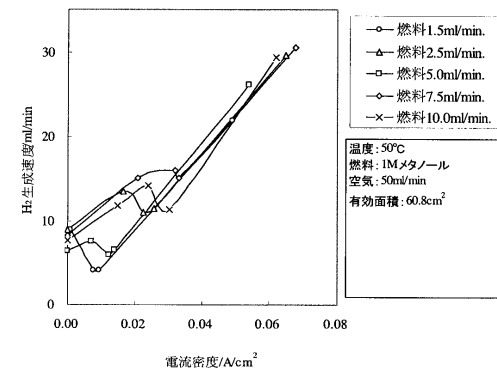
【図 56】



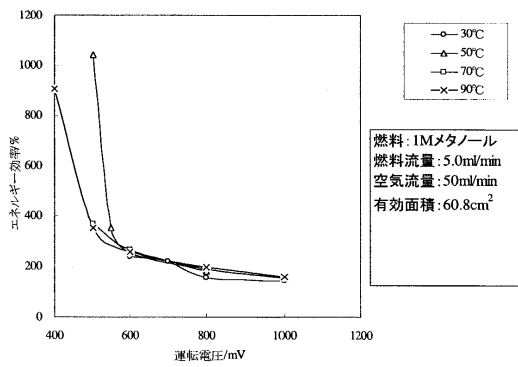
【図 57】



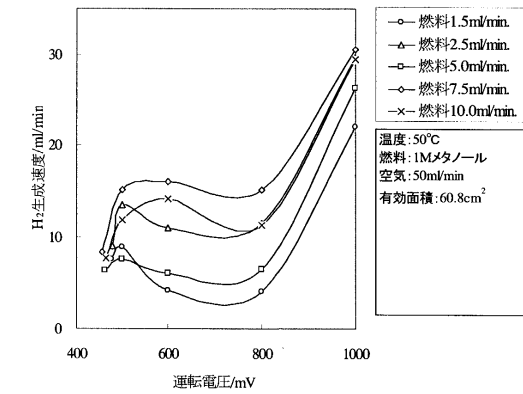
【図 59】



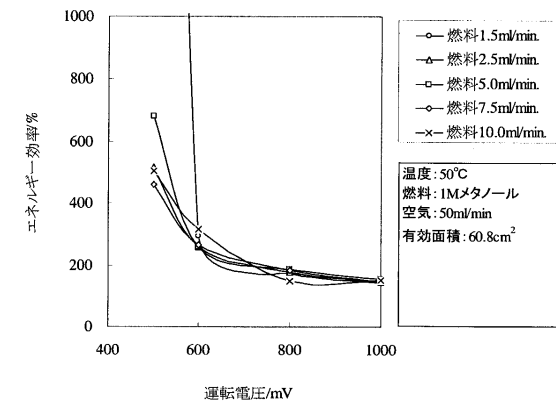
【図 58】



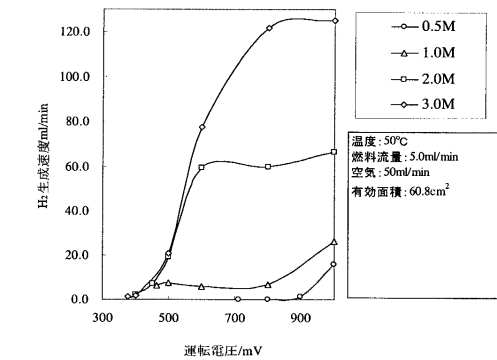
【図 60】



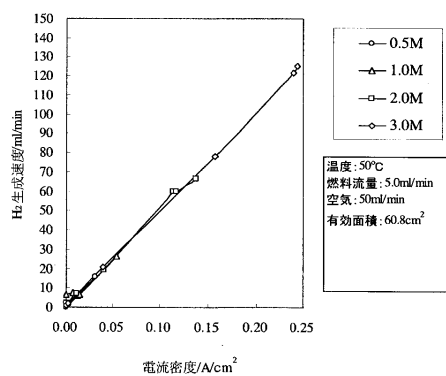
【図 61】



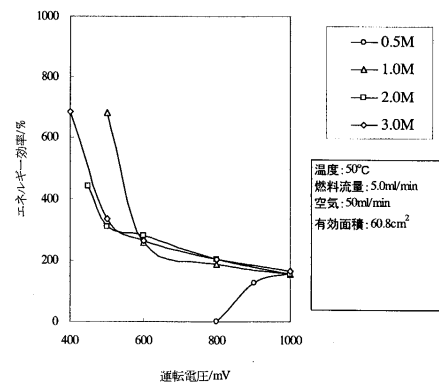
【図 63】



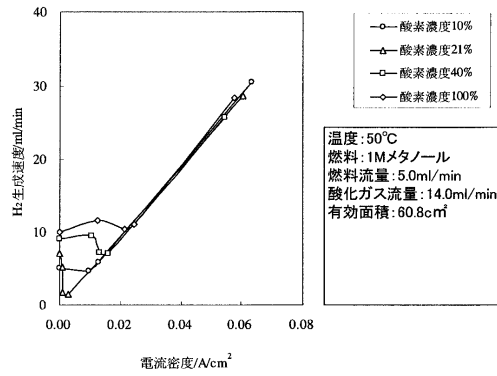
【図 62】



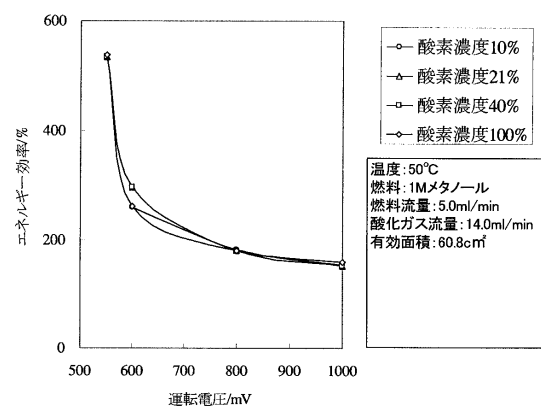
【図 64】



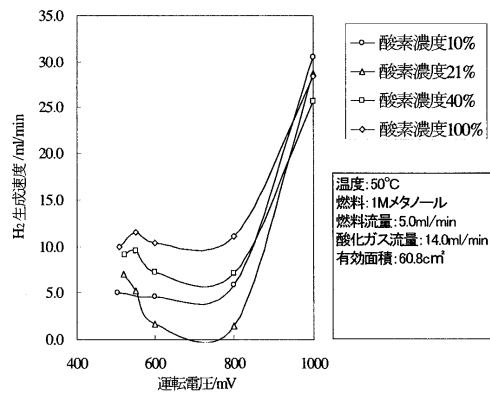
【図 65】



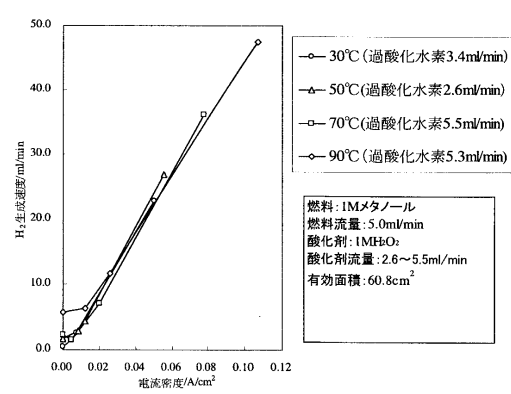
【図 67】



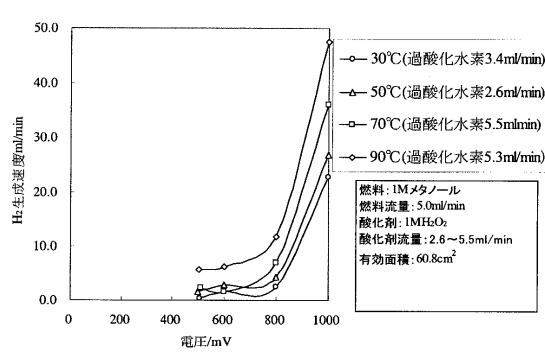
【図 66】



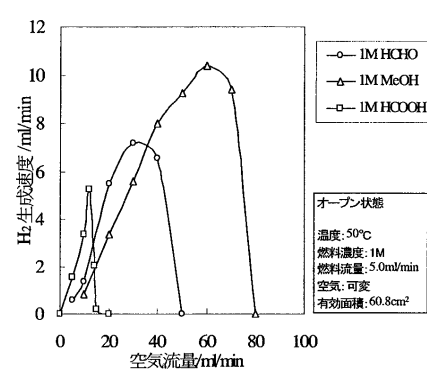
【図 68】



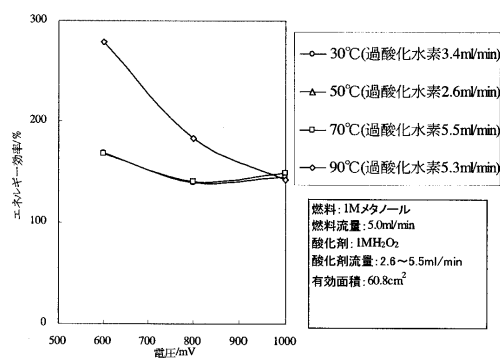
【図 69】



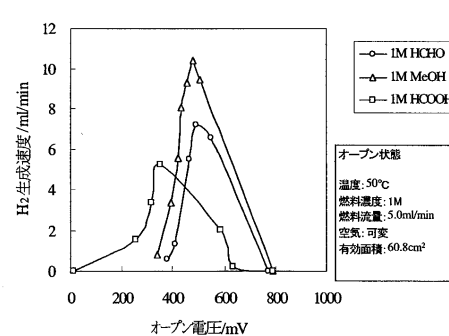
【図 71】



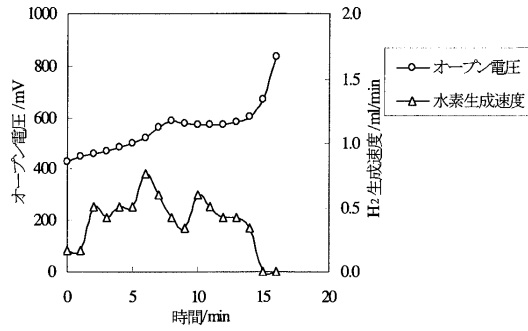
【図 70】



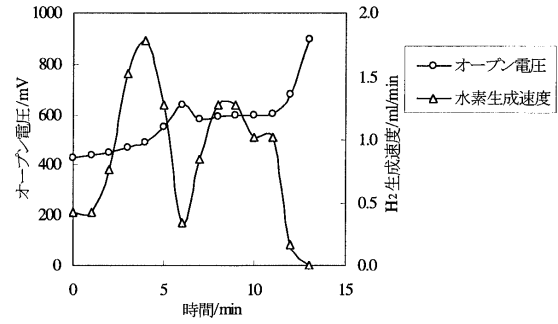
【図 72】



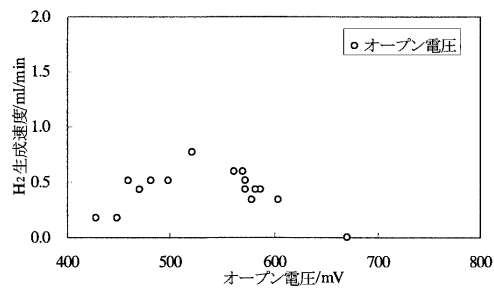
【図 7 3】



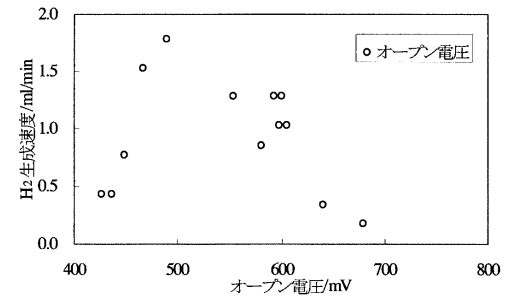
【図 7 5】



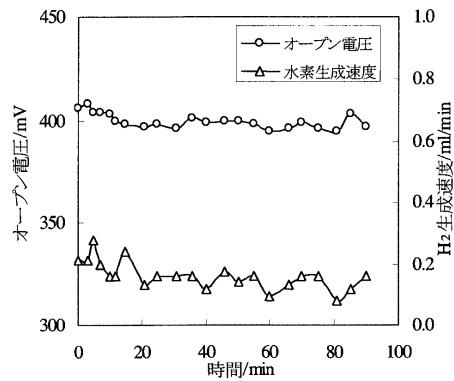
【図 7 4】



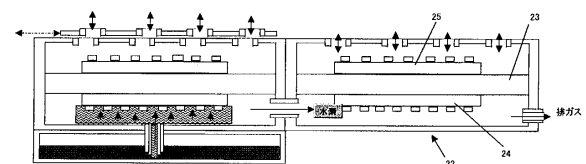
【図 7 6】



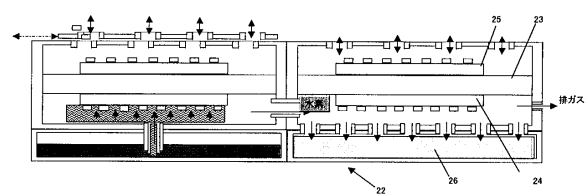
【図 7 7】



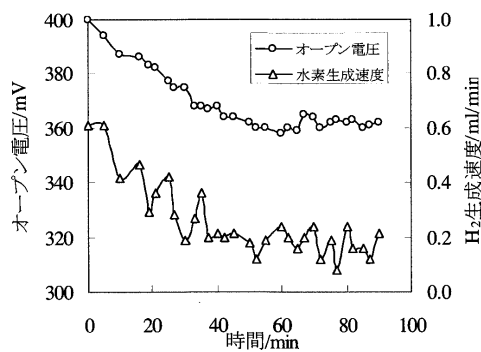
【図 7 9】



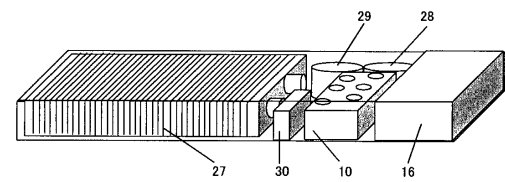
【図 8 0】



【図 7 8】



【図 8 1】



フロントページの続き

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開昭59-023473(JP,A)
特開2003-272697(JP,A)
特開2005-116185(JP,A)
特開2003-187852(JP,A)
特許第3328993(JP,B2)
特許第3360349(JP,B2)
特開2001-297779(JP,A)
米国特許第06299744(US,B1)
米国特許第06368492(US,B1)
米国特許第06432284(US,B1)
米国特許第06533919(US,B1)
米国特許出願公開第2003/0226763(US,A1)
Q. YE, et al., Electrochemical reactions in a DMFC under open-circuit conditions, Electrochemical and Solid-State Letters, 29 November 2004, Vol.8, No.1, pp.A52-A54

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B3/00-6/34
H01M8/06
H01M8/10
C25B1/10
C25B15/08