

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 27 日(27.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/176599 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/04 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/064106
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 31 日(31.05.2012)
- (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 2011-139256 2011 年 6 月 23 日(23.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町
2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水畑 宏隆
(MIZUHATA, Hirotaka). 吉江 智寿(YOSHIE, To-
mohisa). 菰田 睦子(KOMODA, Mutsuko). 竹中
忍(TAKENAKA, Shinobu). 大西 武範(ONISHI,
Takenori). 村岡 将史(MURAOKA, Masashi).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (Fukami
Patent Office, p.c.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中
之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー
Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

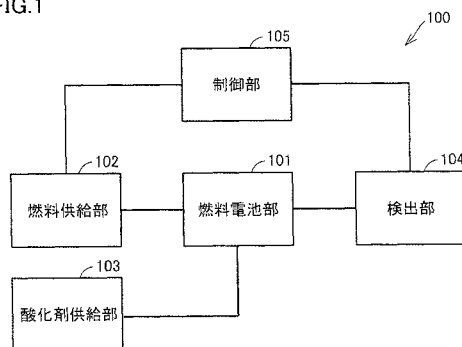
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: DIRECT ALCOHOL FUEL CELL SYSTEM

(54) 発明の名称: 直接アルコール型燃料電池システム

【図1】

FIG.1



- 101 Fuel cell unit
102 Fuel supply unit
103 Oxidant supply unit
104 Detection unit
105 Control unit

(57) Abstract: Provided is a direct alcohol fuel cell system which is provided with: a fuel cell unit which comprises a direct alcohol fuel cell that is sequentially provided with an anode electrode, an electrolyte membrane and a cathode electrode in this order; a fuel supply unit for supplying an alcohol fuel to the anode electrode; a detection unit for detecting the electric current (I) flowing between the anode electrode and the cathode electrode of the direct alcohol fuel cell and the output voltage (V) of the direct alcohol fuel cell and the temperature (T) of the direct alcohol fuel cell; and a control unit for determining the supply rate (Q) of the alcohol fuel to the anode electrode on the basis of the detection results of the electric current (I) or the output voltage (V) and the temperature (T) and controlling the fuel supply unit so that the alcohol fuel is supplied at the thus-determined supply rate (Q).

(57) 要約: アノード極、電解質膜およびカソード極をこの順で備える直接アルコール型燃料電池を含む燃料電池部と、アノード極にアルコール燃料を供給するための燃料供給部と、直接アルコール型燃料電池のアノード極とカソード極との間を流れる電流値 I もしくは直接アルコール型燃料電池の出力電圧値 V、ならびに、直接アルコール型燃料電池の温度 T を検出するための検出部と、電流値 I もしくは出力電圧値 V、ならびに、温度 T の検出結果に基づいてアノード

ド極へのアルコール燃料の供給量 Q を決定し、アルコール燃料の供給量が供給量 Q となるように燃料供給部を制御するための制御部とを備える直接アルコール型燃料電池システムが提供される。

明 細 書

発明の名称：直接アルコール型燃料電池システム

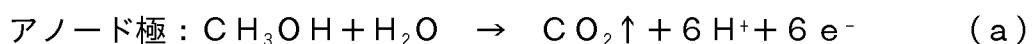
技術分野

[0001] 本発明は、アルコールまたはアルコール水溶液を燃料とする直接アルコール型燃料電池を備えた直接アルコール型燃料電池システムに関する。

背景技術

[0002] 近年、燃料電池は、携帯用電子機器の新規電源として実用化の期待が高まっている。とりわけ、燃料としてアルコールまたはアルコール水溶液を使用する直接アルコール型燃料電池は、燃料がガスである場合と比較して、燃料貯蔵室を比較的簡易に設計できるなどの理由から、燃料電池の構造の簡略化、省スペース化を実現しやすく、携帯用電子機器への応用を目的とした小型燃料電池としての期待が特に高い。

[0003] 電解質膜としてカチオン交換膜を使用する直接アルコール型燃料電池においては、次のような電気化学反応（以下、電池反応ともいう。）により電力が取り出される。すなわち、アノード極に燃料（アルコールまたはアルコール水溶液）を供給すると、たとえば、アルコールとしてメタノールを用いた場合では、下記式（a）：



の触媒反応により燃料が酸化されて、二酸化炭素ガスおよびプロトンが生じる。アノード極側で発生したプロトンは、電解質膜を介してカソード極側に伝達される。

[0004] 一方、カソード極では、アノード極から伝達されたプロトンと、カソード極に供給される空気中の酸素とが、下記式（b）：



の還元反応を起こし、水が生成する。

[0005] ここで、燃料電池の運転に関し、燃料の利用効率（アノード極に供給した燃料量に対する電池反応に寄与する燃料量の割合）を高めるために、電池反

応の量（換言すれば、燃料電池から取り出す電流量）に応じて、アノード極に供給する燃料の量（燃料供給量）を調節することが従来行なわれている。たとえば特開2005-025959号公報（特許文献1）には、直接メタノール型燃料電池から取り出す電流値に応じて、燃料であるメタノール水溶液の供給量を制御する燃料電池の運転方法が記載されている。

[0006] なお、特許第4407879号公報（特許文献2）には、電流値に応じて燃料供給量を調節するのではなく、直接メタノール型燃料電池の温度を検出し、検出温度に基づいて燃料および空気の供給量を調節して発電量の最適化を図ることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-025959号公報

特許文献2：特許第4407879号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 直接アルコール型燃料電池においては、燃料電池の安定動作および燃料利用効率の向上を実現するために、燃料電池に接続される電子機器が要求する電力量に対応する電流量を取り出すのに必要な量（電池反応に必要な量）のアルコール燃料を過不足なく供給できることが重要である。電池反応に必要な量に満たない燃料しか供給されない場合には、燃料不足により燃料電池の安定動作が妨げられる（たとえば、動作中の燃料電池温度や出力電圧が大幅に低下したりする）。一方、電池反応に必要な量を超える過剰な燃料が供給されると、燃料が電解質膜を介してカソード極側に透過し酸化される、いわゆる「クロスオーバー」の量が増加する結果、燃料電池温度が上昇し、さらにクロスオーバー量が増加するというポジティブフィードバックにより熱暴走が起こり、燃料電池の安定動作が妨げられる。また、クロスオーバー量の増加により燃料利用効率も低下する。

[0009] 上記特許文献 1 の方法は、発電初期における燃料利用効率の向上という面では有利となり得るが、燃料電池から取り出す電流値に応じて燃料供給量を最適に制御しても、燃料電池反応や微量のクロスオーバーにより燃料電池温度が上昇する結果、クロスオーバー量が徐々に増加し、電池反応に必要な燃料が徐々に不足して、燃料電池の安定動作が妨げられるとともに、クロスオーバー量の増加によって燃料利用効率が徐々に低下するという課題を有している。

[0010] 本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、直接アルコール型燃料電池の安定動作および燃料利用効率の向上の双方を実現できる燃料電池システムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、直接アルコール型燃料電池においては必ず燃料のクロスオーバーが生じ、しかもクロスオーバー量が燃料電池温度に依存するという事実を踏まえてアノード極への燃料供給量を制御することにより上記課題を解決できることを見出した。すなわち、本発明は次のものを含む。

[0012] 〔a〕アノード極、電解質膜およびカソード極をこの順で備える直接アルコール型燃料電池を含む燃料電池部と、

前記アノード極にアルコール燃料を供給するための燃料供給部と、

前記直接アルコール型燃料電池のアノード極とカソード極との間を流れる電流値 I もしくは前記直接アルコール型燃料電池の出力電圧値 V 、ならびに、前記直接アルコール型燃料電池の温度 T を検出するための検出部と、

前記電流値 I もしくは前記出力電圧値 V 、ならびに、前記温度 T の検出結果に基づいて前記アノード極へのアルコール燃料の供給量 Q を決定し、アルコール燃料の供給量が前記供給量 Q となるように前記燃料供給部を制御するための制御部と、

を備える直接アルコール型燃料電池システム。

[0013] 〔b〕前記検出部は、単位時間当たりの前記温度 T の変化量 ΔT をさらに検出できるものであり、

アルコール燃料の供給量が前記供給量 Q となるように前記燃料供給部が制御された後に検出される前記温度 T または前記変化量 ΔT の少なくともいずれかが所定の範囲内でない場合には、前記温度 T および前記変化量 ΔT が前記所定の範囲内となるように、前記制御部は、前記燃料供給部がアルコール燃料の供給量を前記供給量 Q から変更するように制御する〔a〕に記載の直接アルコール型燃料電池システム。

[0014] 〔c〕前記カソード極に酸化剤ガスを供給するための酸化剤供給部をさらに備え、

前記検出部は、単位時間当たりの前記温度 T の変化量 ΔT をさらに検出できるものであり、

前記制御部は、前記酸化剤供給部によるカソード極への酸化剤ガスの供給量の調整をさらに制御できるものであり、

アルコール燃料の供給量が前記供給量 Q となるように前記燃料供給部が制御された後に検出される前記温度 T または前記変化量 ΔT の少なくともいずれかが所定の範囲内でない場合には、前記温度 T および前記変化量 ΔT が前記所定の範囲内となるように、前記制御部は、前記燃料供給部がアルコール燃料の供給量を前記供給量 Q から変更するように制御するか、および／または、前記酸化剤供給部が酸化剤ガスの供給量を変更するように制御する〔a〕に記載の直接アルコール型燃料電池システム。

[0015] 〔d〕前記制御部は、下記式〔1〕：

$$Q = a_1 \times I + F(T) \quad [1]$$

(式中、 a_1 は正数であり、 $F(T)$ は $dF(T)/dT > 0$ を満足する温度 T の関数である。)、または、下記式〔2〕：

$$Q = F'(V) + F(T) \quad [2]$$

(式中、 $F'(V)$ は $dF'(V)/dV < 0$ を満足する出力電圧値 V の関数であり、 $F(T)$ は $dF(T)/dT > 0$ を満足する温度 T の関数である。)

に従ってアルコール燃料の供給量 Q の決定を行なう〔a〕～〔c〕のいずれ

かに記載の直接アルコール型燃料電池システム。

[0016] [e] 前記制御部は、下記式 [3] :

$$Q = a_2 \times I + F(T, I) \quad [3]$$

(式中、 a_2 は正数であり、 $F(T, I)$ は $dF(T, I)/dT > 0$ および $dF(T, I)/dI < 0$ を満足する温度 T および電流値 I の関数である。

)、または、下記式 [4] :

$$Q = F'(V) + F(T, V) \quad [4]$$

(式中、 $F'(V)$ は $dF'(V)/dV < 0$ を満足する出力電圧値 V の関数であり、 $F(T, V)$ は $dF(T, V)/dT > 0$ および $dF(T, V)/dV > 0$ を満足する温度 T および出力電圧値 V の関数である。)

に従ってアルコール燃料の供給量 Q の決定を行なう [a] ~ [c] のいずれかに記載の直接アルコール型燃料電池システム。

[0017] [f] 前記アルコール燃料がメタノールまたはその水溶液であり、前記酸化剤ガスが空気である [a] ~ [e] のいずれかに記載の直接アルコール型燃料電池システム。

[0018] 燃料電池部は、直列または並列に電氣的に接続された2以上の直接アルコール型燃料電池を含むことができる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、直接アルコール型燃料電池の安定動作および燃料利用効率の向上の双方を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明に係る直接アルコール型燃料電池システムの構成の一例を示す概略図である。

[図2]本発明に係る直接アルコール型燃料電池システムに用いる直接アルコール型燃料電池の好ましい例を示す概略断面図である。

[図3]本発明に係る直接アルコール型燃料電池システムによるアルコール燃料供給量の制御の一例を示すフローチャートである。

[図4]本発明に係る直接アルコール型燃料電池システムによるアルコール燃料

供給量の制御の別の一例を示すフローチャートである。

[図5]本発明に係る直接アルコール型燃料電池システムによるアルコール燃料供給量の制御の別の一例を示すフローチャートである。

[図6]本発明に係る直接アルコール型燃料電池システムの構成の別の一例を示す概略図である。

[図7]本発明に係る直接アルコール型燃料電池システムによるアルコール燃料供給量の制御の別の一例を示すフローチャートである。

[図8]本発明に係る直接アルコール型燃料電池システムによるアルコール燃料供給量の制御の別の一例を示すフローチャートである。

[図9]本発明に係る直接アルコール型燃料電池システムによるアルコール燃料供給量の制御の別の一例を示すフローチャートである。

[図10]実施例1で用いた介在層の第2層を示す概略上面図である。

[図11]実施例1で用いた介在層の第1層を示す概略上面図である。

[図12]実施例1で用いたアノードセパレータを示す概略上面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、実施の形態を示して本発明を詳細に説明する。

<第1の実施形態>

[a] 直接アルコール型燃料電池システムの構成

図1は、本実施形態に係る直接アルコール型燃料電池システムの構成を示す概略図である。図1に示される燃料電池システム100は、直接アルコール型燃料電池を含む燃料電池部101；燃料電池部101に接続され、直接アルコール型燃料電池のアノード極にアルコール燃料を供給するための燃料供給部102；燃料電池部101に接続され、直接アルコール型燃料電池のカソード極に酸化剤ガスを供給するための酸化剤供給部103；燃料電池部101に接続され、直接アルコール型燃料電池のアノード極とカソード極との間を流れる電流値Iもしくは直接アルコール型燃料電池の出力電圧値V、ならびに、直接アルコール型燃料電池の温度Tを検出するための検出部104；燃料供給部102および検出部104に接続され、電流値Iもしくは出

力電圧値 V 、ならびに、温度 T の検出結果に基づいてアノード極へのアルコール燃料の供給量 Q を決定するとともに、アルコール燃料の供給量が供給量 Q となるように燃料供給部102を制御するための制御部105を含む。

[0022] 後で詳述するように、本実施形態の直接アルコール型燃料電池システム100は、式[1]～[4]のいずれかに従ってアノード極へのアルコール燃料の供給量 Q を決定し、アルコール燃料の供給量が供給量 Q となるように制御を行なうものである。式[1]～[4]はいずれも、燃料のクロスオーバーが生じることおよびクロスオーバー量が温度上昇により増加することを考慮した上での電池反応に必要な最小限のアルコール燃料量を供給量 Q として導出する式であるので、当該式に基づくアルコール燃料供給量の制御により、電池反応に必要な量のアルコール燃料を過不足なく供給することが可能になる。これにより、燃料電池の安定動作が可能になるとともに、燃料利用効率を向上させることができる。燃料利用効率の向上は、燃料電池の小型化にも有利である。

[0023] (燃料電池部)

燃料電池部101は直接アルコール型燃料電池から構成される。直接アルコール型燃料電池は、アノード極、電解質膜およびカソード極をこの順で有する膜電極複合体(MEA)を発電主要部として備える。

[0024] 図2(a)は、本発明の燃料電池システムに用いる直接アルコール型燃料電池の好ましい一例を示す概略断面図であり、直接アルコール型燃料電池の単セル構造を示したものである。図2(a)に示される直接アルコール型燃料電池200は、アノード極202、電解質膜201およびカソード極203をこの順で有する膜電極複合体(MEA)210；アノード極202の外面に積層されるアノード集電層204；カソード極203の外面に積層されるカソード集電層205；アノード集電層204の外面に積層されるアノードセパレータ206；カソード集電層205の外面に積層されるカソードセパレータ207を備える。アノードセパレータ206およびカソードセパレータ207の集電層側表面には、それぞれアルコール燃料、酸化剤ガスをア

ノード極 202、カソード極 203 に供給するための燃料流路 208、酸化剤ガス流路 209 が設けられている。

[0025] (1) 電解質膜

電解質膜 201 は、アノード極 202 からカソード極 203 へプロトンを送達する機能と、アノード極 202 とカソード極 203 との電氣的絶縁性を保ち、短絡を防止する機能を有する。電解質膜 201 の材質は、プロトン伝導性を有し、かつ電氣的絶縁性を有する材質であれば特に限定されず、高分子膜、無機膜またはコンポジット膜を用いることができる。高分子膜としては、たとえば、パーフルオロスルホン酸系電解質膜である、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子社製）などが挙げられる。また、スチレン系グラフト重合体、トリフルオロスチレン誘導体共重合体、スルホン化ポリアリーレンエーテル、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリイミド、スルホン化ポリベンゾイミダゾール、ホスホン化ポリベンゾイミダゾール、スルホン化ポリフォスファゼンなどの炭化水素系電解質膜などを用いることもできる。

[0026] 無機膜としては、たとえばリン酸ガラス、硫酸水素セシウム、ポリタングストリン酸、ポリリン酸アンモニウムなどからなる膜が挙げられる。コンポジット膜としては、タングステン酸、硫酸水素セシウム、ポリタングストリン酸等の無機物とポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、パーフルオロスルホン酸等の有機物とのコンポジット膜などが挙げられる。電解質膜 201 の厚みはたとえば 1 ～ 200 μm である。

[0027] (2) アノード極およびカソード極

電解質膜 201 の一方の面に形成されるアノード極 202 および他方の面に形成されるカソード極 203 には、触媒（それぞれアノード触媒、カソード触媒）と電解質（それぞれアノード電解質、カソード電解質）とを含有する多孔質層からなる触媒層（それぞれアノード触媒層、カソード触媒層）が少なくとも設けられる。これらの触媒層は、電解質膜 201 の表面に接して

積層される。

[0028] アノード触媒は、アルコール燃料からプロトンと電子とを生成する反応を触媒し、アノード電解質は、生成したプロトンを電解質膜 201 へ伝導する機能を有する。カソード触媒は、カソード電解質を伝導してきたプロトンと酸化剤ガス（空気等）から水を生成する反応を触媒する。アノード触媒およびカソード触媒は、カーボンやチタン等の導電体の表面に担持されたものでもよく、なかでも、水酸基やカルボキシル基等の親水性の官能基を有するカーボンやチタン等の導電体の表面に担持されていることが好ましい。

[0029] アノード極 202 およびカソード極 203 はそれぞれ、アノード、カソード触媒層上に積層されるアノードガス拡散層、カソードガス拡散層を備えていてもよい。これらのガス拡散層は、アノード極 202、カソード極 203 に供給されるアルコール燃料または酸化剤ガスを面内において拡散させる機能を有するとともに、アノード触媒層、カソード触媒層と電子の授受を行なう機能を有する。

[0030] アノードガス拡散層およびカソードガス拡散層は、導電性を有する多孔質層であることができ、具体的には、比抵抗が小さく、電圧の低下が抑制されることから、カーボン材料；導電性高分子；Au、Pt、Pd等の貴金属；Ti、Ta、W、Nb、Ni、Al、Cu、Ag、Zn等の遷移金属；これらの金属の窒化物または炭化物等；ステンレスに代表されるこれらの金属を含有する合金などからなる多孔質材料からなることが好ましい。Cu、Ag、Zn等の、酸性雰囲気下で耐腐食性に乏しい金属を用いる場合には、Au、Pt、Pdなどの耐腐食性を有する貴金属、導電性高分子、導電性窒化物、導電性炭化物、導電性酸化物等により表面処理（皮膜形成）を行なってもよい。より具体的には、アノードガス拡散層およびカソードガス拡散層として、たとえば、上記貴金属、遷移金属または合金からなる発泡金属、金属繊維物および金属焼結体；カーボンペーパー、カーボクロス、カーボン粒子を含有するエポキシ樹脂膜などを好適に用いることができる。

[0031] （3）アノード集電層およびカソード集電層

アノード集電層 204、カソード集電層 205 はそれぞれ、アノード極 202 上、カソード極 203 上に積層される部材であり、集電機能、すなわち隣接する電極における電子を集電する機能を有し、通常は電氣的配線を行なうための取り出し電極としての機能も有する。アノード集電層 204 およびカソード集電層 205 の材質は、比抵抗が小さく、面方向に電流を取り出しても電圧の低下が抑制されることから、金属であることが好ましく、なかでも、電子伝導性を有し、酸性雰囲気下で耐腐食性を有する金属であることがより好ましい。このような金属としては、Au、Pt、Pd等の貴金属；Ti、Ta、W、Nb、Ni、Al、Cu、Ag、Zn等の遷移金属；およびこれらの金属の窒化物または炭化物等；ステンレスに代表されるこれらの金属を含有する合金などが挙げられる。Cu、Ag、Zn等の、酸性雰囲気下で耐腐食性に乏しい金属を用いる場合には、Au、Pt、Pdなどの耐腐食性を有する貴金属、導電性高分子、導電性窒化物、導電性炭化物、導電性酸化物等により表面処理（皮膜形成）を行なってもよい。アノード集電層 204 とカソード集電層 205 とを電氣的に接続することにより、アノード極 202 とカソード極 203 との電氣的接続を行なうことができる。

[0032] より具体的には、アノード集電層 204 は、燃料流路 208 を流通するアルコール燃料をアノード極 202 へ誘導するための厚み方向に貫通する貫通孔（開口）を複数備える、上記金属材料などからなるメッシュ形状またはパンチングメタル形状を有する平板であることができる。同様に、カソード集電層 205 は、酸化剤ガス（空気等）をカソード極 203 に供給するための厚み方向に貫通する貫通孔（開口）を複数備える、上記金属材料などからなるメッシュ形状またはパンチングメタル形状を有する平板であることができる。

[0033] なお、アノードガス拡散層およびカソードガス拡散層が金属等からなり、導電性が比較的高い場合や、後述するアノードセパレータ 206 およびカソードセパレータ 207 に集電機能を付与する場合には、アノード集電層 204 およびカソード集電層 205 は省略されてもよい。

[0034] (4) アノードセパレータおよびカソードセパレータ

図2(a)に示されるように、直接アルコール型燃料電池200は、アノード集電層204上に配置される、アルコール燃料をアノード極202へ導入するためのアノードセパレータ206およびカソード集電層205上に配置される、酸化剤ガスをカソード極203に導入するためのカソードセパレータ207を備える。

[0035] アノードセパレータ206およびカソードセパレータ207はそれぞれ、集電層側の面にアルコール燃料または酸化剤ガスを流通させるための溝からなる流路（それぞれ燃料流路208、酸化剤ガス流路209）を備えるものであることができる。当該流路は、1または2以上の溝から構成することができ、その形状は特に制限されず、ライン状、サーペントイン状等であることができる。

[0036] アノードセパレータ206およびカソードセパレータ207の材質は特に制限されず、たとえば、カーボン材料、導電性高分子、各種金属、ステンレスに代表される合金などの導電性材料のほか、各種プラスチック材料などの非導電性材料が挙げられる。集電機能を付与する場合には導電性材料が用いられる。この場合、アノードセパレータ206とカソードセパレータ207とを電氣的に接続することにより、アノード極202とカソード極203との電氣的接続を行なうことができる。なお、酸化剤ガスとして大気中の空気を用いる場合などにあっては、ブローなどを用いてカソード極側から直接空気を取り込むか、または、ブローなどの補機を用いることなく空気の自然拡散を利用してパッシブ方式で空気を取り込むことができ、このような場合には酸化剤ガス流路を提供するカソードセパレータ207を省略することができる。

[0037] (5) 介在層

図2(b)に示される直接アルコール型燃料電池200'のように、アノード集電層204とアノードセパレータ206との間に介在層220を配置してもよい。介在層220は、気液分離能を有する第1層221のみからな

ることもできるし、これと第2層222とを組み合わせた2層構造であることもできる。

[0038] 第1層221は、気化燃料透過性（液体燃料の気化成分を透過できる性質）かつ液体燃料不透過性の疎水性を有する多孔質層であり、アノード極202への燃料の気化供給を可能とする気液分離能を有する層である。介在層220が第1層221のみからなる場合、第1層221はアノードセパレータ206のアノード極側表面（したがって燃料流路208を形成する溝（凹部））を覆うように配置される。第1層221は、アノード極202へ供給される気化燃料の量または濃度を適切量に制御（制限）するとともに、均一化する機能をも有する。第1層221を設けることにより、燃料のクロスオーバーを効果的に抑制でき、発電部に温度ムラが生じにくく、安定した発電状態を維持することができる。

[0039] 第1層221としては、使用する燃料に関して気液分離能を有するものであれば特に制限されないが、たとえば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、撥水化处理されたシリコン樹脂などからなる多孔質膜または多孔質シートを挙げることができ、具体的には、ポリテトラフルオロエチレンからなる多孔質フィルムである日東電工（株）製テミッシュ〔TEMISH（登録商標）〕の「NTF2026A-NO6」や「NTF2122A-SO6」が例示できる。

[0040] 気化燃料透過性および液体燃料不透過性を付与する観点から、第1層221が有する細孔の最大細孔径は、0.1～10 μ mであることが好ましく、0.5～5 μ mであることがより好ましい。最大細孔径は、後述する第2層222と同様、メタノール等を用いてバブルポイントを測定することにより求めることができる。

[0041] 第1層221の厚みは特に制限されないが、上記機能を十分に発現させるために、20 μ m以上であることが好ましく、50 μ m以上であることがより好ましい。また、燃料電池の薄型化の観点からは、500 μ m以下であることが好ましく、300 μ m以下であることがより好ましい。

[0042] 介在層 220 が第 1 層 221 および第 2 層 222 からなる場合、アノードセパレータ 206 のアノード極側表面を覆うように第 2 層 222 が配置され、そのアノード極側表面上に第 1 層 221 が積層される〔図 2 (b) 参照〕。

[0043] 第 2 層 222 は、測定媒体をメタノールとしたときのバブルポイントが 30 kPa 以上の層である。このような層を、燃料流路 208 を覆うように配置することの利点は、たとえば次のとおりである。

[0044] (i) 第 2 層 222 の細孔内に液体燃料が毛細管力により保持されるため、アノード極 202 で発生した副生ガス (CO₂ ガスなど) が燃料流路 208 内に侵入することを防止できる。これにより、アノード極 202 への気化燃料の供給量が低下したり、気化燃料の安定的供給が阻害されたりすることを防止できるため、燃料電池の出力安定性を良好に維持することができる。また、副生ガスが浸入し燃料流路 208 の内圧が上昇することによる構成部材間の界面での剥離や、構成部材の破壊を抑制できることから、燃料電池の信頼性を向上させることができる。

[0045] (ii) 燃料流路 208 内への液体燃料の輸送を、第 2 層 222 の毛細管力を利用して行なうことができるため、液体燃料のパッシブ供給が可能となる。これにより、液体燃料を送液するためのポンプ等の補機を省略することができる。

[0046] バブルポイントとは、液媒体で濡らした層 (膜) の裏側から空気圧をかけたときに、層 (膜) の表面に気泡の発生が認められる最小圧力である。バブルポイントが高いほど気体の透過性は低い。バブルポイント ΔP は、下記式 (1) :

$$\Delta P [\text{Pa}] = 4 \gamma \cos \theta / d \quad (1)$$

(γ は測定媒体の表面張力 [N/m]、 θ は層 (膜) の素材と測定媒体との接触角、 d は層 (膜) が有する最大細孔径である。)

によって定義される。本発明においてバブルポイントは、測定媒体をメタノールとし、JIS K 3832 に準拠して測定される。

- [0047] 副生ガスの燃料流路208内への侵入をより効果的に防止する観点から、第2層222のバブルポイントは、好ましくは50kPa以上であり、より好ましくは100kPa以上である。上記式(1)から理解されるように、バブルポイントは第2層222に用いる材料の細孔径や接触角の調整により制御可能である。
- [0048] 30kPa以上のバブルポイントを達成するために、第2層222が有する細孔の最大細孔径は、1 μ m以下であることが好ましく、0.7 μ m以下であることがより好ましい。最大細孔径は、上記バブルポイントを測定することで得られるが、それ以外の手法としては水銀圧入法によって測定することができる。ただし、水銀圧入法では0.005 μ m~500 μ mの細孔分布しか測定できないため、この範囲外の細孔は存在しない、もしくは無視できる場合に有効な測定手段である。
- [0049] 第2層222としては、たとえば、高分子材料、金属材料または無機材料などからなる多孔質層や、高分子膜を挙げることができ、具体例を示せば以下のとおりである。
- [0050] 1) 次の材料からなる多孔質層。ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系樹脂；アクリル系樹脂；ABS樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；セルロースアセテート、ニトロセルロース、イオン交換セルロース等のセルロース系樹脂；ナイロン；ポリカーボネート系樹脂；ポリ塩化ビニル等の塩素系樹脂；ポリエーテルエーテルケトン；ポリエーテルスルホン；ガラス；セラミックス；ステンレス、チタン、タングステン、ニッケル、アルミニウム、スチール等の金属材料。多孔質層は、これらの材料からなる発泡体、焼結体、不織布または繊維（ガラス繊維等）などであることができる。
- [0051] 2) 次の材料からなる高分子膜。パーフルオロスルホン酸系重合体；スチレン系グラフト重合体、トリフルオロスチレン誘導体共重合体、スルホン化ポリアリーレンエーテル、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホ

ン化ポリイミド、スルホン化ポリベンゾイミダゾール、ホスホン化ポリベンゾイミダゾール、スルホン化ポリフォスファゼンなどの炭化水素系重合体などの電解質膜材料として用いることができるもの。これらの高分子膜は、3次元的に絡み合う高分子間の隙間として、ナノオーダーの細孔を有している。

[0052] 第2層222を構成する材料として高分子材料を用いる場合には、親水性官能基を導入するなどの方法により親水化処理を施し、細孔表面の水（したがってメタノールもしくはメタノール水溶液等の燃料）に対する濡れ性を高めることにより、第2層222のバブルポイントを高めることもできる。

[0053] 第2層222の厚みは特に制限されないが、燃料電池の薄型化の観点から、好ましくは20～500 μm であり、より好ましくは50～200 μm である。

[0054] 直接アルコール型燃料電池に供給されるアルコール燃料としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類およびこれらの水溶液を挙げることができる。アルコール燃料は1種に限定されず、2種以上の混合物であってもよい。コストの低さや体積あたりのエネルギー密度の高さ、発電効率の高さなどの点から、メタノール水溶液または純メタノールが好ましく用いられる。酸化剤ガスとしては、たとえば、 O_2 ガスや、空気等の O_2 を含むガスなどを用いることができる。なかでも、空気が好ましく用いられる。

[0055] 燃料電池部101は、直接アルコール型燃料電池を2以上備えることができる。2以上の直接アルコール型燃料電池は、互いに直列に電氣的接続されていてもよいし、並列に電氣的接続されていてもよく、あるいはこれらの両者の電氣的接続を含んでいてもよい。たとえば、図2に示されるような単セルの複数を直列に積層した燃料電池スタックや、図2に示されるような単セルの複数を同一平面上に配置し、これらを並列に電氣的接続した平面状集積電池、および該平面状集積電池の複数を直列に積層した燃料電池スタックなどを挙げることができる。

[0056] （燃料供給部および酸化剤供給部）

燃料供給部 102 は、直接アルコール型燃料電池のアノード極にアルコール燃料を供給するための部位であり、アノード極へのアルコール燃料供給量を調整するための流量調整手段を少なくとも有し、通常は、たとえば、アルコール燃料源（アルコール燃料収容タンクなど）と燃料電池のアノード側（より具体的にはアノードセパレータの燃料流路）とを接続する配管をさらに含む。流量調整手段としては送液ポンプが代表的であるが、これに加えて、あるいはこの代わりに、上記配管中に設置された流量調整弁などが用いられてもよい。

[0057] 酸化剤供給部 103 は、直接アルコール型燃料電池のカソード極に酸化剤ガスを供給するための部位であり、たとえば、カソード極への酸化剤ガス（大気中の空気等）の導入を促進するブローまたは送気ポンプなどであることができる。必要に応じてカソードセパレータの酸化剤ガス流路の入口に接続される配管などを含んでいてもよい。酸化剤供給部 103 は、空気の自然拡散を利用してパッシブ方式でカソード極側から空気を取り込む場合には不要である。

[0058] （検出部）

検出部 104 は、燃料電池部 101 に接続される、直接アルコール型燃料電池のアノード極とカソード極との間を流れる電流値 I もしくは直接アルコール型燃料電池の出力電圧値 V 、ならびに、直接アルコール型燃料電池の温度 T を検出するための部位である。電流値 I は、通常用いられている電流計やテスター等を用いて測定することができる。好ましくは、回路内に直接組み込んで電流量を常時測定することができる電流計が用いられる。出力電圧値 V は、通常用いられている電圧計やテスター等を用いて測定することができる。好ましくは、回路内に直接、並列に組み込んで電圧量を常時測定することができる電圧計が用いられる。温度 T を検出するための温度計は従来公知のものであってよい。

[0059] なお上述のように、燃料電池部 101 は、直接アルコール型燃料電池を 2 以上備えることができる。この場合、電流値 I や出力電圧値 V は、それぞれ

の直接アルコール型燃料電池ごとに測定されてもよいが、接続関係や制御の容易性の観点から、2以上の直接アルコール型燃料電池を1つの燃料電池とみなして、全体としての電流値 I や出力電圧値 V を測定することが好ましい。

[0060] (制御部)

制御部105は、検出部104から出力される検出結果信号（電流値 I もしくは出力電圧値 V 、ならびに、温度 T ）に基づいて、電池反応に必要な最小限の燃料供給量である供給量 Q を決定するとともに、アルコール燃料の供給量が供給量 Q となるように燃料供給部102を制御するための部位であり、燃料供給部102および検出部104に接続される。制御部105としては特に制限されず、たとえばパーソナルコンピュータなどを用いることができる。

[0061] (その他の構成部位)

本実施形態の直接アルコール型燃料電池システム（後述する他の実施形態についても同様である。）は、上記で述べたもの以外の他の構成部位を含むことができる。他の構成部位としては、燃料電池のアノードセパレータを通過した燃料を燃料電池外部に排出するための燃料排出部、カソードセパレータを通過した酸化剤ガスを外部に排出するための酸化剤排出部、燃料電池部から排出された燃料を燃料供給部に戻すためのリサイクル用配管などが挙げられる。

[0062] [b] アルコール燃料供給量の制御

次に、本実施形態の直接アルコール型燃料電池システムによるアルコール燃料供給量の制御について説明する。図3は、本実施形態の直接アルコール型燃料電池システムによるアルコール燃料供給量の制御の一例を示すフローチャートである。図3に示される制御フローにおいては、制御部105は、検出部104による直接アルコール型燃料電池のアノード極とカソード極との間を流れる電流値 I 〔単位：A〕および直接アルコール型燃料電池の温度 T 〔単位：℃〕の検出結果から、下記式〔1〕：

$$Q [\mu \text{mol} / \text{s}] = a_1 \times I + F(T) \quad [1]$$

(式中、 a_1 は正数であり、 $F(T)$ は $dF(T)/dT > 0$ を満足する温度 T の関数である。)

に従ってアノード極へのアルコール燃料の供給量 Q を決定し、アルコール燃料の供給量が供給量 Q となるように燃料供給部102を制御する(ステップS301)。具体的には、燃料供給部102が有する流量調整手段が送液ポンプである場合には、当該ポンプの駆動量を増加または減少させる。

[0063] 検出部104が電流値 I の代わりに、直接アルコール型燃料電池の出力電圧値 V 〔単位：V〕を検出する場合には、下記式〔2〕：

$$Q [\mu \text{mol} / \text{s}] = F'(V) + F(T) \quad [2]$$

(式中、 $F'(V)$ は $dF'(V)/dV < 0$ を満足する出力電圧値 V の関数であり、 $F(T)$ は $dF(T)/dT > 0$ を満足する温度 T の関数である。)

に従ってアノード極へのアルコール燃料の供給量 Q を決定し、アルコール燃料の供給量が供給量 Q となるように燃料供給部102を制御する。

[0064] 上記式〔1〕および〔2〕は、アルコール燃料のクロスオーバーが生じることおよびクロスオーバー量が温度上昇により増加することを考慮した上での電池反応に必要な最小限のアルコール燃料量を供給量 Q として導出するものである。すなわち、上記式〔1〕における $a_1 \times I$ は、燃料電池の発電によるアルコール燃料の消費量を意味しており、該消費量が電流値 I に正比例することを示している。また、燃料電池の電流－出力電圧の関係 $I = g(V)$ を利用すると、上記式〔1〕における $a_1 \times I$ は、 $a_1 \times g(V)$ とすることができ、さらに、上記式〔2〕と関連づけて $F'(V) = a_1 \times g(V)$ とすることができる。一般に、燃料電池の電流－出力電圧の関係 $I = g(V)$ においては、電流が増加するにつれ、出力電圧が低下する関係があることを踏まえると、上記式〔2〕における $F'(V)$ は、燃料電池の発電によるアルコール燃料の消費量を意味しており、出力電圧値 V の上昇により該消費量が減少することを示している。

[0065] そして、 $F(T)$ は、アルコール燃料のクロスオーバー量を意味しており、温度 T の上昇によりクロスオーバー量が増加することを示している。 $F(T)$ はその温度におけるクロスオーバー量の分だけ燃料供給量を増加させることを意味している。

[0066] このように、温度依存性を有するクロスオーバー量を考慮することによって、供給量 Q に電流値 I 依存性または出力電圧値 V 依存性だけでなく温度依存性を持たせることで、燃料不足を防止することができる。また、算出される供給量 Q は、電池反応に必要な最小限のアルコール燃料量であるから、供給量 Q となるように燃料供給量を調整することによって燃料の過剰供給をも防止することができる。さらに、過不足なく燃料を供給することができるため、燃料電池の安定動作が可能になる。

[0067] 上記式 [1] における比例定数 a_1 は、アルコール燃料の種類によって決まり、たとえば、アルコール燃料がメタノールである場合、 1 mol のメタノールの電気化学反応から 6 mol の電子が生じるため、 a_1 は $1.73 [\mu \text{mol} / \text{A} \cdot \text{s}]$ と決定することができる。アルコール燃料の供給体積流量を算出する場合、この比例定数と、アルコール燃料に含まれるアルコールのモル濃度を元に、供給体積流量を決定する必要がある。

[0068] 上記 [2] における $F'(V)$ は、あらかじめ計測した燃料電池の電流－出力電圧曲線 $I = g(V)$ を元に決定することができる。燃料電池の発電によるアルコール燃料の消費量は、 $a_1 \times I$ により決定されるため、 $F'(V) = a_1 \times g(V)$ となる。電流－出力電圧曲線 $I = g(V)$ は、温度に応じて変化する可能性があるため、温度依存性も考慮した電流－出力電圧曲線 $I = g(V, T)$ を用いてもよい。

[0069] クロスオーバー量を表す $F(T)$ は、 $dF(T)/dT > 0$ を満たす限り特に制限されず、たとえば $cT + d$ のような T の一次関数、 $eT^2 + f$ のような二次関数などであることができる〔一例： $F(T) = 0.01T + 0.2$ 〕。 c 、 d 、 e 、 f のような定数は、あらかじめ経験的に求めることができる。一般にクロスオーバー量は、温度上昇に伴い急激に（たとえば指数関数

的)増加するが、 $F(T)$ を T の高次関数とすることにより、クロスオーバー量が温度上昇に伴い急激に増加するような場合においても、上記のような燃料供給量の適切な制御が可能となる。

[0070] 図4は、本実施形態の直接アルコール型燃料電池システムによるアルコール燃料供給量の制御の別の一例を示すフローチャートである。図4に示される制御フローにおいては、制御部105は、検出部104による直接アルコール型燃料電池のアノード極とカソード極との間を流れる電流値 I 〔単位：A〕および直接アルコール型燃料電池の温度 T 〔単位：℃〕の検出結果から、下記式〔3〕：

$$Q = a_2 \times I + F(T, I) \quad [3]$$

(式中、 a_2 は正数であり、 $F(T, I)$ は $dF(T, I)/dT > 0$ および $dF(T, I)/dI < 0$ を満足する温度 T および電流値 I の関数である。)

に従ってアノード極へのアルコール燃料の供給量 Q を決定し、アルコール燃料の供給量が供給量 Q となるように燃料供給部102を制御する(ステップS401)。具体的には、燃料供給部102が有する流量調整手段が送液ポンプである場合には、当該ポンプの駆動量を増加または減少させる。

[0071] 検出部104が電流値 I の代わりに、直接アルコール型燃料電池の出力電圧値 V 〔単位：V〕を検出する場合には、下記式〔4〕：

$$Q = F'(V) + F(T, V) \quad [4]$$

(式中、 $F'(V)$ は $dF'(V)/dV < 0$ を満足する出力電圧値 V の関数であり、 $F(T, V)$ は $dF(T, V)/dT > 0$ および $dF(T, V)/dV > 0$ を満足する温度 T および出力電圧値 V の関数である。)

に従ってアノード極へのアルコール燃料の供給量 Q を決定し、アルコール燃料の供給量が供給量 Q となるように燃料供給部102を制御する。

[0072] 図4に示される制御フローは、式〔1〕または〔2〕の代わりに式〔3〕または〔4〕を用いること以外は図3に示される制御フローと同じである。式〔3〕、〔4〕と式〔1〕、〔2〕との相違点は、燃料のクロスオーバー

量を表す F に温度依存性だけでなく、電流値 I または出力電圧値 V 依存性を持たせたことである。これは、電流値 I が大きくなる、または、出力電圧値 V が小さくなり、電池反応による燃料消費量が増加すると、クロスオーバー量が低下する（したがって、 $dF(T, I)/dI$ は負の値となり、 $dF(T, V)/dV$ は正の値となる）現象を考慮したものである。このような現象をさらに考慮し、クロスオーバー量にさらに電流値 I 依存性または出力電圧値 V 依存性を持たせることにより、より厳密に燃料供給量を制御できるようになるため、燃料電池の安定動作および燃料利用効率の向上により有利となる。

[0073] 上記式 [3] における比例定数 a_2 は、アルコール燃料の種類によって決まり、たとえば、アルコール燃料がメタノールである場合、 1 mol のメタノールの電気化学反応から 6 mol の電子が生じるため、 a_2 は $1.73 [\mu \text{mol} / \text{A} \cdot \text{s}]$ と決定することができる。アルコール燃料の供給体積流量を算出する場合、この比例定数と、アルコール燃料に含まれるアルコールのモル濃度を元に、供給体積流量を決定する必要がある。

[0074] 上記 [4] における $F'(V)$ は、あらかじめ計測した燃料電池の電流－出力電圧曲線 $I = g(V)$ を元に決定することができる。燃料電池の発電によるアルコール燃料の消費量は、 $a_2 \times I$ により決定されるため、 $F'(V) = a_2 \times g(V)$ となる。電流－出力電圧曲線 $I = g(V)$ は、温度に応じて変化する可能性があるため、温度依存性も考慮した電流－出力電圧曲線 $I = g(V, T)$ を用いてもよい。

[0075] $F(T, I)$ 、 $F(T, V)$ は、それぞれ $dF(T, I)/dT > 0$ および $dF(T, I)/dI < 0$ 、 $dF(T, V)/dT > 0$ および $dF(T, V)/dV > 0$ を満たす限り特に制限されず、 I または V に関し一次または二次以上の関数、 T に関し一次または二次以上の関数であることができる〔一例： $F(T, I) = (2 - I) \times 0.01T$ 〕。上記と同様、 $F(T, I)$ 、 $F(T, V)$ を T の高次関数とすることにより、クロスオーバー量が温度上昇に伴い急激に増加するような場合においても、上記のような燃料供給

量の適切な制御が可能となる。

[0076] なお、上記した本実施形態の制御フローは、一定時間おきに繰り返し行なわれることが好ましい。後述する他の実施形態においても同様である。

[0077] <第2の実施形態>

図5は、本実施形態の直接アルコール型燃料電池システムによるアルコール燃料供給量の制御の一例を示すフローチャートである。本実施形態に係る制御フローは、上記第1の実施形態と同様にしてアルコール燃料の供給量が供給量Qとなるように燃料供給部102を制御した後、直接アルコール型燃料電池の温度Tおよび単位時間当たりの温度Tの変化量 ΔT を検出し、この検出結果に基づき、アルコール燃料の供給量を調整して（必要に応じてアルコール燃料の供給量を供給量Qから変更して）温度Tおよび変化量 ΔT が所定の範囲内となるように制御することを特徴とする。

[0078] 高い発電効率を発揮させるとともに、より高い安定動作および燃料利用効率を得るためには、直接アルコール型燃料電池を所定の温度範囲内で動作させることが望ましい。温度が過度に低いと発電効率が低下し、一方、温度が過度に高いと燃料電池の安定動作が妨げられるとともに、クロスオーバー量の増加により燃料利用効率が低下する。本実施形態に係る制御フローはこの点を考慮したものであり、供給量Qとなるようにアルコール燃料の供給量を制御した後、温度Tまたは変化量 ΔT の少なくともいずれかが所定の範囲内でない場合に、アルコール燃料の供給量を供給量Qから変更して、温度Tおよび変化量 ΔT が当該所定の範囲内となるように調整を行なう。温度Tとともに変化量 ΔT を考慮するのは、直接アルコール型燃料電池では、クロスオーバーにより燃料電池温度が上昇すると、さらにクロスオーバー量が増加するというポジティブフィードバックにより熱暴走が起こる場合があるなど、アルコール燃料の供給量が適正值からずれた場合、短時間で加速度的に温度変動が生じる場合があるため、変化量 ΔT を所定の範囲内となるように調整を行なうことで、迅速かつ高精度で制御を行なうことができ、燃料電池の安定性を向上することができるためである。

[0079] 本実施形態に係る直接アルコール型燃料電池システムの構成は上記第 1 の実施形態と同様であってよい。ただし、検出部 104 は、単位時間当たりの温度 T の変化量 ΔT を検出可能なものである。

[0080] 図 5 に示される本実施形態に係る制御フローは、具体的に説明すると次のとおりである。まず、検出部 104 による電流値 I もしくは出力電圧値 V 、ならびに温度 T の検出結果から、上記式 [1] ~ [4] のいずれかに従ってアノード極へのアルコール燃料の供給量 Q を決定し（図 5 では式 [1] を用いる場合を示している）、アルコール燃料の供給量が供給量 Q となるように燃料供給部 102 を制御する（ステップ S501）。このステップは上記第 1 の実施形態におけるステップ S301 または S401 と同じである。

[0081] 次に、温度 T および変化量 ΔT が検出される（ステップ S502）。そして、検出された T および ΔT がそれぞれ所定の範囲内 $x < T < y$ 、 $x' < \Delta T < y'$ であるかが判定され、この判定結果に基づき、制御部 105 は、燃料供給部 102 を次のように制御する。

[0082] [1] $T \leq x$ または $\Delta T \leq x'$ である場合には、制御部 105 は、ある一定時間、アルコール燃料の供給量が供給量 Q より大きくなるように燃料供給部 102 を制御する（ステップ S503）。たとえば、燃料供給部 102 が有する流量調整手段が送液ポンプである場合には、当該ポンプの駆動量を増加させる。これにより燃料のクロスオーバー量が増加するので、燃料電池の温度 T を上昇させることができる。

[0083] [2] $T \geq y$ または $\Delta T \geq y'$ である場合には、制御部 105 は、ある一定時間、アルコール燃料の供給量が供給量 Q より小さくなるように燃料供給部 102 を制御する（ステップ S504）。たとえば、燃料供給部 102 が有する流量調整手段が送液ポンプである場合には、当該ポンプの駆動量を減少させる。これにより燃料のクロスオーバー量が減少するので、燃料電池の温度 T を低下させることができる。

[0084] x としては、 20°C 以上 50°C 未満の値を設定することが望ましく、好ましくは、 30°C 以上 40°C 未満の値を設定することが望ましい。 y としては

、40℃以上でかつアルコール燃料の沸点未満の値を設定することが望ましく、好ましくは45℃以上でかつアルコール燃料の沸点より10度低い値未満の値を設定することが望ましい。特に、yについて、アルコール燃料の沸点未満の値を設定するのは、アルコール燃料の沸点以上の温度に燃料電池の温度が達すると、アルコール燃料の蒸発が起こり、供給量の調整が困難になり、ひいては安定動作を実現することが困難になるためである。

[0085] x'としては、 $-4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上、 $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 未満の値を設定することが望ましく、好ましくは、 $-3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上、 $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 未満の値を設定することが望ましい。y'としては、 $+0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上、 $+3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 未満の値を設定することが望ましく、好ましくは、 $+1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上、 $+2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 未満の値を設定することが望ましい。

[0086] 上記〔1〕および〔2〕における燃料供給量の変更に關し、燃料供給量の上げ幅または下げ幅は適宜の設定とすることができる。また、変更後の燃料供給量の値は、ステップS502で検出された温度Tの値に関わらず一定の値としてもよいし、あるいは、ステップS502で検出された温度Tの値に依存させてもよい。

[0087] 本実施形態の制御フローは、燃料電池の温度制御を燃料供給量の調整のみで行なうものであり、温度調整のためにブローなどの特段の補機を要しないため、燃料電池システムの小型化の面でも有利である。

[0088] <第3の実施形態>

[a] 直接アルコール型燃料電池システムの構成

図6は、本実施形態に係る直接アルコール型燃料電池システムの構成を示す概略図である。図6に示される燃料電池システム600は、酸化剤供給部103と制御部105とがさらに接続されており、制御部105が酸化剤供給部103によるカソード極への酸化剤ガスの供給量の調整をさらに制御できること、および、検出部104が単位時間当たりの温度Tの変化量 ΔT を検出可能であること以外は第1の実施形態に係る燃料電池システムと同様である。酸化剤供給部103は、上記のように、カソード極への酸化剤ガス（

大気中の空気等)の導入を促進するブロアまたは送気ポンプなどであることができる。

[0089] [b] アルコール燃料供給量の制御

図7は、本実施形態の直接アルコール型燃料電池システムによるアルコール燃料供給量の制御の一例を示すフローチャートである。本実施形態に係る制御フローは、温度 T および変化量 ΔT を所定の範囲内にするために、酸化剤ガスの供給量を調整する点において、燃料供給量の調整により温度制御を行なう第2の実施形態と相違する。具体的には次のとおりである。

[0090] まず、検出部104による電流値 I もしくは出力電圧値 V 、ならびに温度 T の検出結果から、上記式[1]～[4]のいずれかに従ってアノード極へのアルコール燃料の供給量 Q を決定し(図7では式[1]を用いる場合を示している)、アルコール燃料の供給量が供給量 Q となるように燃料供給部102を制御する(ステップS701)。このステップは上記第1の実施形態におけるステップS301またはS401と同じである。

[0091] 次に、温度 T および変化量 ΔT が検出される(ステップS702)。そして、検出された T および ΔT がそれぞれ所定の範囲内 $x < T < y$ 、 $x' < \Delta T < y'$ であるかが判定され、この判定結果に基づき、制御部105は、酸化剤供給部103を次のように制御する。

[0092] [1] $T \leq x$ または $\Delta T \leq x'$ である場合には、制御部105は、ある一定時間、酸化剤ガスの供給量が低下するように(あらかじめ設定した所定の酸化剤ガス供給量より小さくなるように)酸化剤供給部103を制御する(ステップS703)。たとえば、酸化剤供給部103がブロアである場合、当該ブロアの駆動量を低下させる。これにより酸化剤ガスの流れによる冷却効果が低下するので、燃料電池の温度 T を上昇させることができる。

[0093] [2] $T \geq y$ または $\Delta T \geq y'$ である場合には、制御部105は、ある一定時間、酸化剤ガスの供給量が増加するように(あらかじめ設定した所定の酸化剤ガス供給量より大きくなるように)酸化剤供給部103を制御する(ステップS704)。たとえば、酸化剤供給部103がブロアである場合、

当該ブロアの駆動量を増加させる。上記冷却効果が増大するので、燃料電池の温度 T を低下させることができる。

[0094] 本実施形態の制御フローは、燃料電池の温度制御を酸化剤ガス供給量の調整のみで行なうものである。酸化剤ガス供給量の調整によれば、燃料供給に影響を与えないため、より安定的な燃料電池動作が可能になる。また、クロスオーバー量を増加させることにより温度を上昇させる制御と比べて燃料利用効率により優れる。

[0095] 次に、図8および図9に示される本実施形態の制御フローの変形例について説明する。図8および図9の変形例はいずれも、温度 T および変化量 ΔT を所定の範囲内にするための手段として、制御フローに燃料供給量の調整および酸化剤ガス供給量の調整の双方を含むことを特徴とする。

[0096] 図8の変形例は、 $T \leq x$ または $\Delta T \leq x'$ である場合には、ある一定時間、アルコール燃料の供給量が供給量 Q より大きくなるように燃料供給部102を制御する（ステップS803）一方、 $T \geq y$ または $\Delta T \geq y'$ である場合には、ある一定時間、酸化剤ガスの供給量が増加するように（あらかじめ設定した所定の酸化剤ガス供給量より大きくなるように）酸化剤供給部103を制御する（ステップS804）ことを特徴とする。このような制御フローによれば、燃料供給量や酸化剤ガス供給量を低下させるステップがなくなるので、温度制御時における燃料や酸化剤ガスの供給不足の可能性を完全になくすることができる。

[0097] 図9の変形例は、 $T \leq x$ または $\Delta T \leq x'$ である場合には、ある一定時間、酸化剤ガスの供給量が低下するように（あらかじめ設定した所定の酸化剤ガス供給量より小さくなるように）酸化剤供給部103を制御する（ステップS903）一方、 $T \geq y$ または $\Delta T \geq y'$ である場合には、ある一定時間、アルコール燃料の供給量が供給量 Q より小さくなるように燃料供給部102を制御する（ステップS904）ことを特徴とする。このような制御フローによれば、燃料供給量や酸化剤ガス供給量を増加させるステップがなくなるので、ポンプ、ブロアの消費電力増の抑制の面で有利である。また、図7

に示される制御フローと同様、クロスオーバー量を増加させることにより温度を上昇させる制御と比べて燃料利用効率により優れている。

実施例

[0098] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0099] [直接アルコール型燃料電池システムの作製]

<実施例 1>

以下の手順で、図 2 (b) と類似の構成を有する直接アルコール型燃料電池を作製し、これを用いて直接アルコール型燃料電池システムを作製した。

[0100] (1) 膜電極複合体の作製

P t 担持量 3 2 . 5 重量%、R u 担持量 1 6 . 9 重量%の触媒担持カーボン粒子 (T E C 6 6 E 5 0、田中貴金属社製) と、電解質である 2 0 重量%のナフィオン (登録商標) のアルコール溶液 (アルドリッチ社製) と、n - プロパノールと、イソプロパノールと、ジルコニアボールとを、所定の割合でフッ素系樹脂製の容器に入れ、攪拌機を用いて 5 0 0 r p m で 5 0 分間の混合を行なうことにより、アノード極 2 0 2 用の触媒ペーストを作製した。また、P t 担持量 4 6 . 8 重量%の触媒担持カーボン粒子 (T E C 1 0 E 5 0 E、田中貴金属社製) を用いること以外はアノード極用の触媒ペーストと同様にして、カソード極 2 0 3 用の触媒ペーストを作製した。

[0101] ついで、片面に撥水性を有する多孔質層が形成されたカーボンペーパー (2 5 B C、S G L 社製) を縦 2 3 m m、横 2 8 m m に切断した後、その多孔質層上に、上記のアノード極用の触媒ペーストを触媒担持量が約 $3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となるように、縦 2 2 m m、横 2 7 m m のウィンドウを有したスクリーン印刷版を用いて塗布し、乾燥させることにより、アノードガス拡散層であるカーボンペーパー上の中央にアノード触媒層が形成された、厚み約 $100 \mu\text{m}$ のアノード極 2 0 2 を作製した。また、同じサイズのカーボンペーパーの多孔質層上に、上記のカソード極用の触媒ペーストを触媒担持量が約 $1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となるように、縦 2 2 m m、横 2 7 m m のウィンドウを有したスクリ

ーン印刷版を用いて塗布し、乾燥させることにより、カソードガス拡散層であるカーボンペーパー上の中央にカソード触媒層が形成された、厚み約50 μm のカソード極203を作製した。

[0102] 次に、厚み約175 μm のパーフルオロスルホン酸系イオン交換膜（ナフィオン（登録商標）117、デュポン社製）を縦23 mm、横28 mmに切断して電解質膜201とし、上記アノード極202と電解質膜201と上記カソード極203をこの順で、それぞれの触媒層が電解質膜201に対向するように重ね合わせた後、130℃、2分間の熱圧着を行ない接合した。上記重ね合わせは、アノード極202とカソード極203の電解質膜面内における位置が一致するように、かつアノード極202と電解質膜201とカソード極203の中心が一致するように行なった。ついで、得られた積層体の外周部を切断することにより、縦22 mm、横27 mmの膜電極複合体210を得た。

[0103] （2）集電層の接合

縦22 mm、横27 mm、厚み100 μm のステンレス板（NSS445 M2、日新製鋼社製）を用意し、この中央領域に、開孔径 ϕ 0.6 mmである複数の開孔（開孔パターン：千鳥60° ピッチ0.8 mm）を、フォトレジストマスクを用いたウェットエッチングにて両面から加工することにより、厚み方向に貫通する貫通孔を複数備えるステンレス板を2枚作製し、これらをアノード集電層204およびカソード集電層205とした。

[0104] 次に、上記アノード集電層204をアノード極202上に、カーボン粒子とエポキシ樹脂とからなる導電性接着剤層を介して積層するとともに、カソード集電層205をカソード極203上に、カーボン粒子とエポキシ樹脂とからなる導電性接着剤層を介して積層し、これらを熱圧着により接合した。アノード集電層204およびカソード集電層205は、それらの開孔が形成された領域がそれぞれアノード極202、カソード極203の直上に配置されるように積層した。

[0105] （3）介在層の作製

介在層 220 の第 2 層 222 として、図 10 に示したような縦 25 mm、横 27 mm、厚み 0.1 mm のポリフッ化ビニリデンからなる多孔質フィルム（MILLIPORE 製のデュラポアメンブレンフィルター）を用いた。この多孔質フィルムが有する細孔の最大細孔径は 0.1 μm であり、また J I S K 3832 に準拠したバブルポイントは、測定媒体をメタノールとしたとき、115 kPa であった。

[0106] 図 10 に示されるように、第 2 層 222 は、「穴群 A」（点線枠で囲まれた領域に含まれる 5 個）と記した厚み方向に貫通する貫通穴 222 a（内径 1.0 mm）と、「穴群 B」（他の点線枠で囲まれた領域に含まれる 12 個）と記した厚み方向に貫通する貫通穴 222 b（内径 1.0 mm）とを有している。貫通穴 222 a は、第 2 層 222 の下に配置されるアノードセパレータ 206 の燃料流路 208 内に液体燃料が入る際、燃料流路 208 内に存在する空気を抜くための穴である（空気を抜くことにより液体燃料が入る）。貫通穴 222 a を設けると、第 2 層 222 が完全に燃料で濡れた後も燃料流路 208 内の空気を抜くことが可能であるため、燃料流路 208 に空気が滞留することはなく、燃料流路 208 内は常に液体燃料で満たされることになる。なお、膜電極複合体 210 は、この貫通穴 222 a 上には配置されないため、アノード極 202 で生じた副生ガスが貫通穴 222 a を通って燃料流路 208 内に侵入することはない。一方、貫通穴 222 b は、副生ガスを燃料電池外に排出するための貫通穴であり、後述するアノードセパレータ 206 が有する貫通穴 206 a の直上に配置される。すなわち、貫通穴 222 b とこれに接続される貫通穴 206 a とにより副生ガス排出経路が構成される。

[0107] また、介在層 220 の第 1 層 221（気液分離層）として、図 11 に示したような縦 25 mm、横 27 mm、厚み 0.2 mm のポリテトラフルオロエチレンからなる多孔質フィルム（日東電工（株）製の「テミッシュ〔TEMIISH（登録商標）〕NTF2122A-S06」）を用いた。この多孔質フィルムの J I S K 3832 に準拠したバブルポイントは、測定媒体を

メタノールとしたとき、 18 kPa であった。

[0108] 上記第2層222上に第1層221を積層し（図10、11のA-A'面が一致するように積層）、すべての側面の層境界部を接着剤で接合して介在層220を作製した。

[0109] (4) アノードセパレータと介在層との接合

図12に示したような、一方の面に幅 1.0 mm 、深さ 0.4 mm の流路溝（燃料流路208）が5本形成され、さらに内径 1.0 mm の貫通穴206aが図示される位置に合計12個形成された縦 30 mm 、横 27 mm 、厚み 0.6 mm のアノードセパレータ206を用意した。このアノードセパレータ206は、燃料流路208の側方に、流路の一部として燃料マニホールド230（5本の分岐流路を接続する幹流路）を構成する凹部を備えたものである。介在層220の第2層222側がアノードセパレータ側になるよう、ポリオレフィン系接着剤を介してアノードセパレータ206の流路形成面上に介在層220を積層させた後（図10～12のA-A'面が一致するように積層）、熱圧着を行なうことにより、介在層220とアノードセパレータ206とを接合した。第2層222の貫通穴222b（穴群B）は、アノードセパレータ206の貫通穴206aの直上に配置されている。

[0110] (5) 直接アルコール型燃料電池の作製

集電層付き膜電極複合体の長辺側端面が、アノードセパレーター-介在層接合体のA-A'面と重なるように集電層付き膜電極複合体を介在層220上に積層した。次に、集電層付き膜電極複合体、介在層220およびアノードセパレータ206の両側面（燃料流路208に平行な側面）に、マスクを用いて、エポキシ樹脂を含有する塗布液を塗布し硬化させることにより、エポキシ樹脂からなる封止層で被覆した。これにより、燃料電池外部から燃料極に空気が入ったり、燃料が燃料電池外部へ漏れたりすることを防ぐことができる。また、集電層付き膜電極複合体および介在層220の燃料マニホールド側端面に、エポキシ樹脂を塗布して硬化させることにより、封止層（燃料侵入防止層）を形成した。最後に、厚み方向に貫通する開口（燃料タンクか

らの配管接続用)を備えた蓋筐体を燃料マニホールド230上に配置することにより、直接アルコール型燃料電池を得た。

[0111] (6) 直接アルコール型燃料電池システムの作製

作製した直接アルコール型燃料電池を燃料電池部101として用い、図1と同様の構成の燃料電池システムを作製した。具体的には次のとおりである。

[0112] 燃料供給部102としての送液ポンプ(燃料タンクに接続されている)およびシリコンゴム製の配管を燃料電池部101のアノードセパレータ206にアルコール燃料を供給できるように接続するとともに、酸化剤供給部103としてのブローアを、燃料電池部101のカソード極203に空気を供給できるようにカソード集電層205に対向して配置した。検出部104として、直接アルコール型燃料電池の膜電極複合体210近傍に温度センサを設置するとともに、電流計および電圧計を、アノード集電層204およびカソード集電層205に接続した(電流計は燃料電池に対して直列、電圧計は燃料電池に対して並列に接続)。また、制御部105としてのパーソナルコンピュータを検出部104に接続して検出部104からの電気信号を受信可能にするとともに、燃料供給部102に接続して、検出部104からの情報に基づき燃料供給部102に制御情報を送信可能とした。単位時間当たりの温度変化量 ΔT は、検出部104で計測した温度を、制御部105にて演算処理することで、算出した。

[0113] アノードセパレータ206に送液ポンプにて燃料としてのメタノール水溶液(濃度15mol/L)を、カソード極203にブローアにて空気を供給して、得られた燃料電池システムを図5に示される制御フローに従って稼働させた。この際、ステップS501では、下記式：

$$Q [\mu \text{mol} / \text{s}] = 1.73 \times I [\text{A}] + 0.02 \times T (^{\circ}\text{C})$$

に従って燃料の供給量 Q を決定し、メタノール水溶液の供給量が供給量 Q となるように送液ポンプの駆動量を制御した。また、ステップS503~504における温度 T 、温度 T の変化量 ΔT の所定値 x 、 y 、 x' 、 y' はそれ

ぞれ、 $x = 3.5^{\circ}\text{C}$ 、 $y = 4.5^{\circ}\text{C}$ 、 $x' = -1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $y' = +1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ に設定した。

[0114] 図5に示される制御フローを繰り返し行ないながら、取り出し電流 0.5 A ($100\text{ mA}/\text{cm}^2$)にて1時間30分発電を続けたところ、発電開始30分後から1時間30分後までの1時間における直接アルコール型燃料電池の温度の変化範囲は $38\sim 42^{\circ}\text{C}$ であり、出力電圧値の変化範囲は $0.3\sim 0.35\text{ V}$ であった。

[0115] <実施例2>

図3に示される制御フローに従って実施例1で作製した直接アルコール型燃料電池システムを稼動させた。この際、ステップS301では、下記式：

$$Q [\mu\text{mol}/\text{s}] = 1.73 \times I [\text{A}] + 0.02 \times T (^{\circ}\text{C})$$

に従って燃料の供給量 Q を決定し、メタノール水溶液の供給量が供給量 Q となるように送液ポンプの駆動量を制御した。

[0116] 図3に示される制御フローを繰り返し行ないながら、取り出し電流 0.5 A ($100\text{ mA}/\text{cm}^2$)にて1時間30分発電を続けたところ、発電開始30分後から1時間30分後までの1時間における直接アルコール型燃料電池の温度の変化範囲は $38\sim 46^{\circ}\text{C}$ であり、出力電圧値の変化範囲は $0.27\sim 0.33\text{ V}$ であった。

[0117] <実施例3>

図4に示される制御フローに従って実施例1で作製した直接アルコール型燃料電池システムを稼動させた。この際、ステップS401では、下記式：

$$Q [\mu\text{mol}/\text{s}] = 1.73 \times I [\text{A}] + \{2 - I [\text{A}]\} \times 0.01 \times T (^{\circ}\text{C})$$

に従って燃料の供給量 Q を決定し、メタノール水溶液の供給量が供給量 Q となるように送液ポンプの駆動量を制御した。

[0118] 図4に示される制御フローを繰り返し行ないながら、取り出し電流 0.5 A ($100\text{ mA}/\text{cm}^2$)にて1時間30分発電を続けたところ、発電開始30分後から1時間30分後までの1時間における直接アルコール型燃料電池

の温度の変化範囲は38～44℃であり、出力電圧値の変化範囲は0.29～0.34Vであった。

[0119] <比較例1>

制御部105を、電流値Iのみに基づいて供給量Qを決定し、メタノール水溶液の供給量がこの供給量Qとなるように燃料供給部102を制御できる構成とした（すなわち、温度センサと制御部105とを接続しなかった）こと以外は実施例1と同様にして直接アルコール型燃料電池システムを作製した。

[0120] アノードセパレータ206に送液ポンプにて燃料としてのメタノール水溶液（濃度15mol/L）を、カソード極203にブローにて空気を供給して、得られた燃料電池システムを実施例1と同様にして稼働させた。ただし、ステップS501では、下記式：

$$Q [\mu \text{mol/s}] = 1.73 \times I [\text{A}]$$

に従い、電流値Iのみに基づいて燃料の供給量Qを決定し、メタノール水溶液の供給量が供給量Qとなるように送液ポンプの駆動量を制御した。また、ステップS502～504は実施しなかった。

[0121] このような制御フローを繰り返し行ないながら、取り出し電流0.5A（100mA/cm²）にて1時間30分発電を続けたところ、発電開始30分後から1時間30分後までの1時間における直接アルコール型燃料電池の温度の変化範囲は33～42℃であり、出力電圧値の変化範囲は0.20～0.33Vであった。

符号の説明

[0122] 100, 600 燃料電池システム、101 燃料電池部、102 燃料供給部、103 酸化剤供給部、104 検出部、105 制御部、200, 200' 直接アルコール型燃料電池、201 電解質膜、202 アノード極、203 カソード極、204 アノード集電層、205 カソード集電層、206 アノードセパレータ、206a 貫通穴、207 カソードセパレータ、208 燃料流路、209 酸化剤ガス流路、210 膜電

極複合体、220 介在層、221 第1層、222 第2層、222 a,
222 b 貫通穴、230 燃料マニホールド。

請求の範囲

- [請求項1] アノード極、電解質膜およびカソード極をこの順で備える直接アルコール型燃料電池を含む燃料電池部と、
- 前記アノード極にアルコール燃料を供給するための燃料供給部と、
- 前記直接アルコール型燃料電池のアノード極とカソード極との間を流れる電流値 I もしくは前記直接アルコール型燃料電池の出力電圧値 V 、ならびに、前記直接アルコール型燃料電池の温度 T を検出するための検出部と、
- 前記電流値 I もしくは前記出力電圧値 V 、ならびに、前記温度 T の検出結果に基づいて前記アノード極へのアルコール燃料の供給量 Q を決定し、アルコール燃料の供給量が前記供給量 Q となるように前記燃料供給部を制御するための制御部と、
- を備える直接アルコール型燃料電池システム。
- [請求項2] 前記検出部は、単位時間当たりの前記温度 T の変化量 ΔT をさらに検出できるものであり、
- アルコール燃料の供給量が前記供給量 Q となるように前記燃料供給部が制御された後に検出される前記温度 T または前記変化量 ΔT の少なくともいずれかが所定の範囲内でない場合には、前記温度 T および前記変化量 ΔT が前記所定の範囲内となるように、前記制御部は、前記燃料供給部がアルコール燃料の供給量を前記供給量 Q から変更するように制御する請求項 1 に記載の直接アルコール型燃料電池システム。
- [請求項3] 前記カソード極に酸化剤ガスを供給するための酸化剤供給部をさらに備え、
- 前記検出部は、単位時間当たりの前記温度 T の変化量 ΔT をさらに検出できるものであり、
- 前記制御部は、前記酸化剤供給部によるカソード極への酸化剤ガスの供給量の調整をさらに制御できるものであり、

アルコール燃料の供給量が前記供給量 Q となるように前記燃料供給部が制御された後に検出される前記温度 T または前記変化量 ΔT の少なくともいずれかが所定の範囲内にない場合には、前記温度 T および前記変化量 ΔT が前記所定の範囲内となるように、前記制御部は、前記燃料供給部がアルコール燃料の供給量を前記供給量 Q から変更するように制御するか、および／または、前記酸化剤供給部が酸化剤ガスの供給量を変更するように制御する請求項 1 に記載の直接アルコール型燃料電池システム。

[請求項4] 前記制御部は、下記式 [1] :

$$Q = a_1 \times I + F(T) \quad [1]$$

(式中、 a_1 は正数であり、 $F(T)$ は $dF(T)/dT > 0$ を満足する温度 T の関数である。)、または、下記式 [2] :

$$Q = F'(V) + F(T) \quad [2]$$

(式中、 $F'(V)$ は $dF'(V)/dV < 0$ を満足する出力電圧値 V の関数であり、 $F(T)$ は $dF(T)/dT > 0$ を満足する温度 T の関数である。)

に従ってアルコール燃料の供給量 Q の決定を行なう請求項 1 に記載の直接アルコール型燃料電池システム。

[請求項5] 前記制御部は、下記式 [3] :

$$Q = a_2 \times I + F(T, I) \quad [3]$$

(式中、 a_2 は正数であり、 $F(T, I)$ は $dF(T, I)/dT > 0$ および $dF(T, I)/dI < 0$ を満足する温度 T および電流値 I の関数である。)、または、下記式 [4] :

$$Q = F'(V) + F(T, V) \quad [4]$$

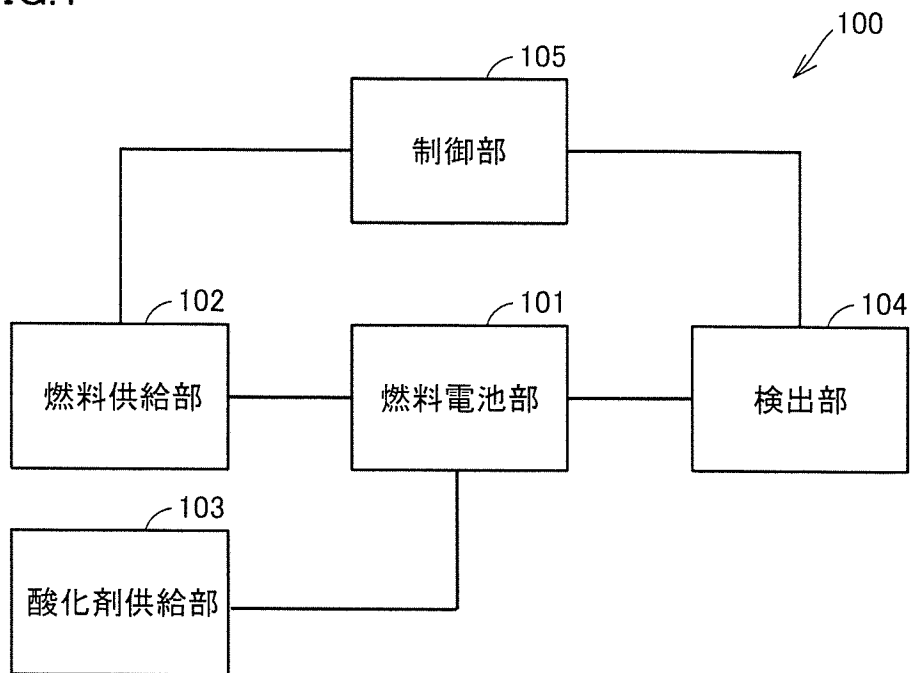
(式中、 $F'(V)$ は $dF'(V)/dV < 0$ を満足する出力電圧値 V の関数であり、 $F(T, V)$ は $dF(T, V)/dT > 0$ および $dF(T, V)/dV > 0$ を満足する温度 T および出力電圧値 V の関数である。)

に従ってアルコール燃料の供給量 Q の決定を行なう請求項 1 に記載の直接アルコール型燃料電池システム。

[請求項6] 前記アルコール燃料がメタノールまたはその水溶液であり、前記酸化剤ガスが空気である請求項 1 に記載の直接アルコール型燃料電池システム。

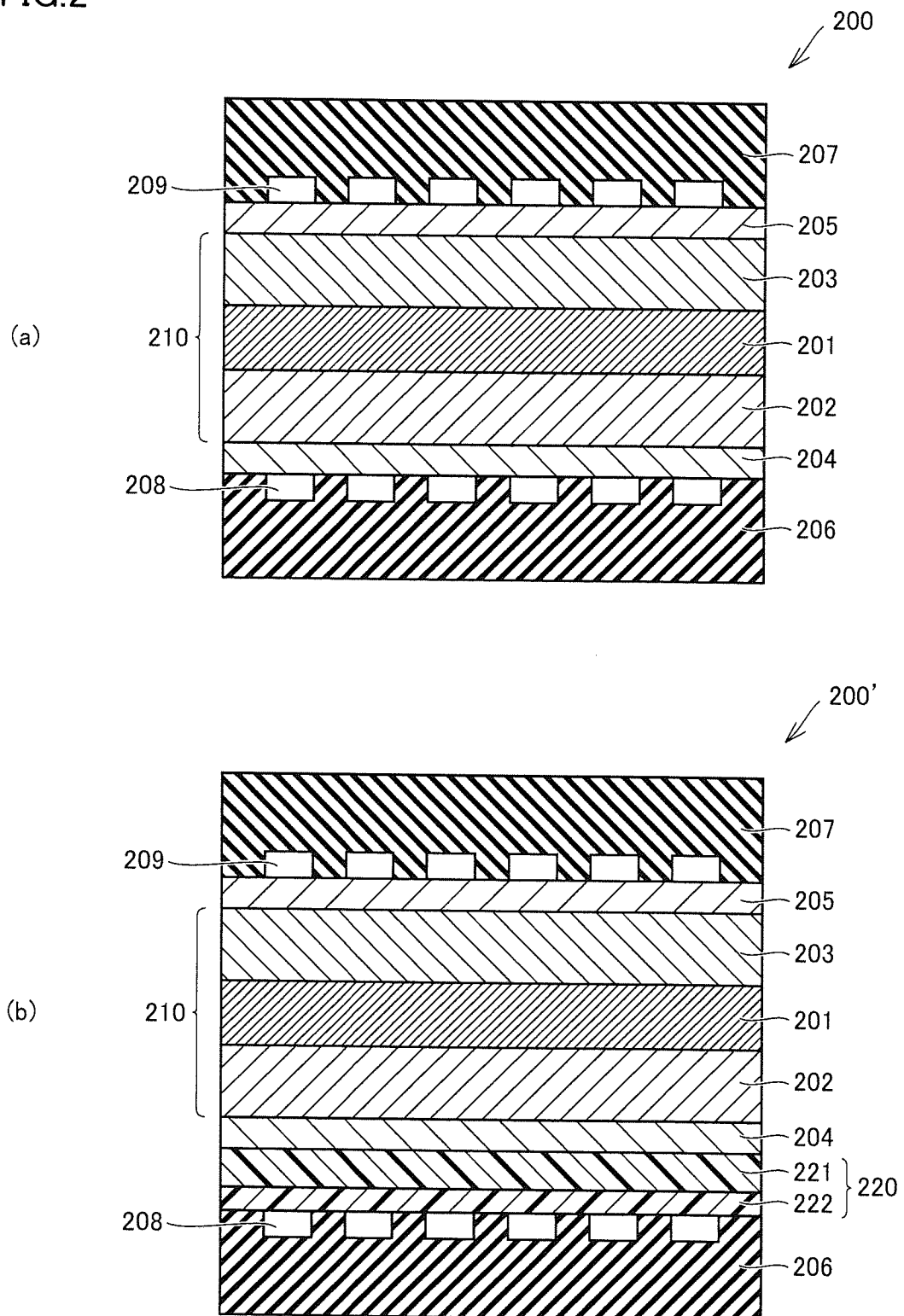
[図1]

FIG.1



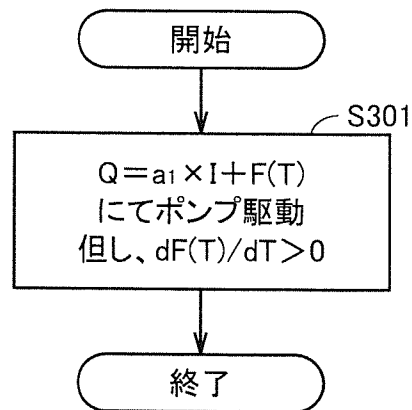
[図2]

FIG.2



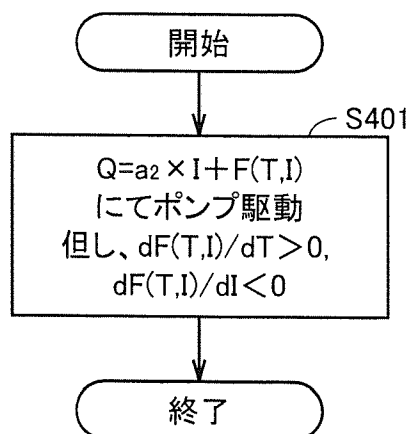
[図3]

FIG.3



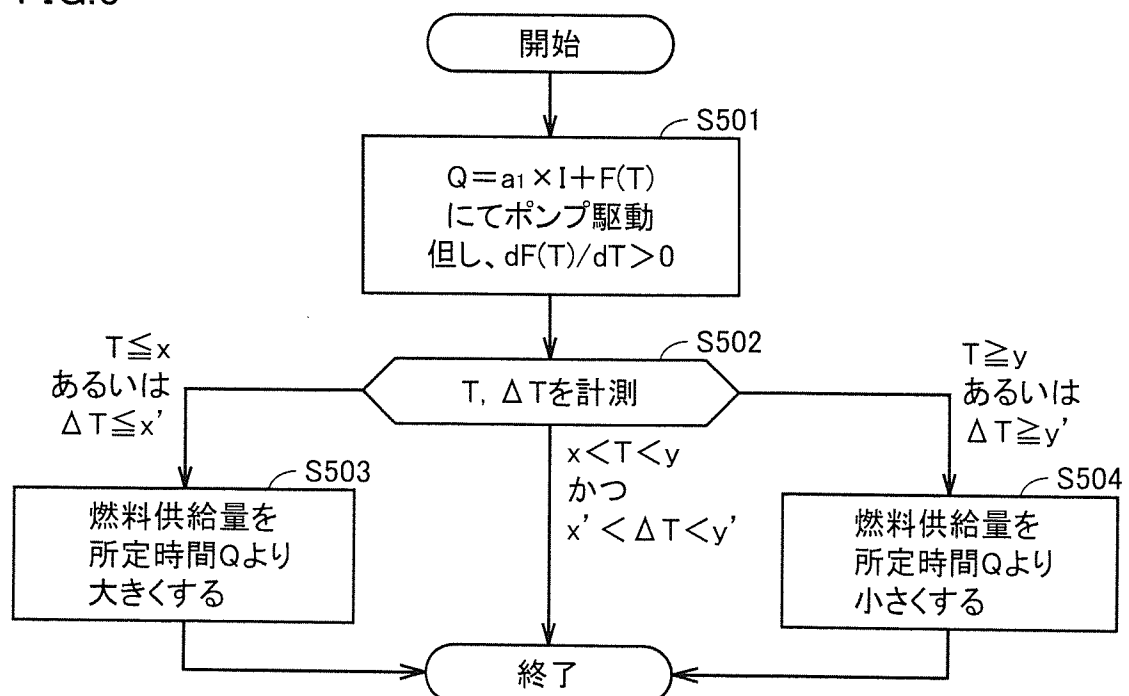
[図4]

FIG.4



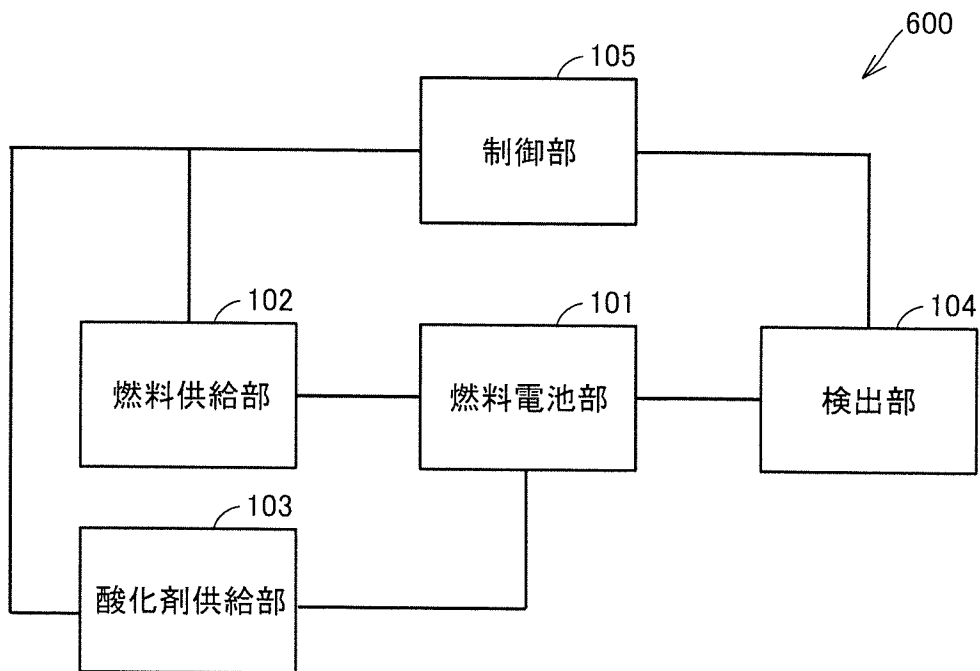
[図5]

FIG.5



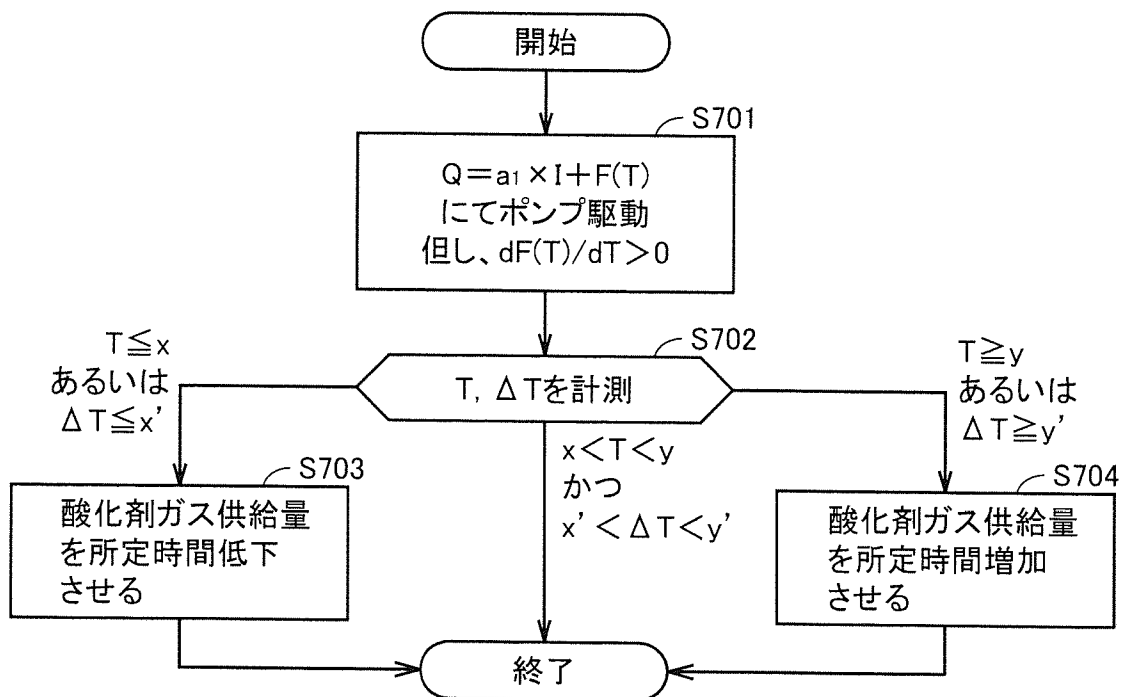
[図6]

FIG.6



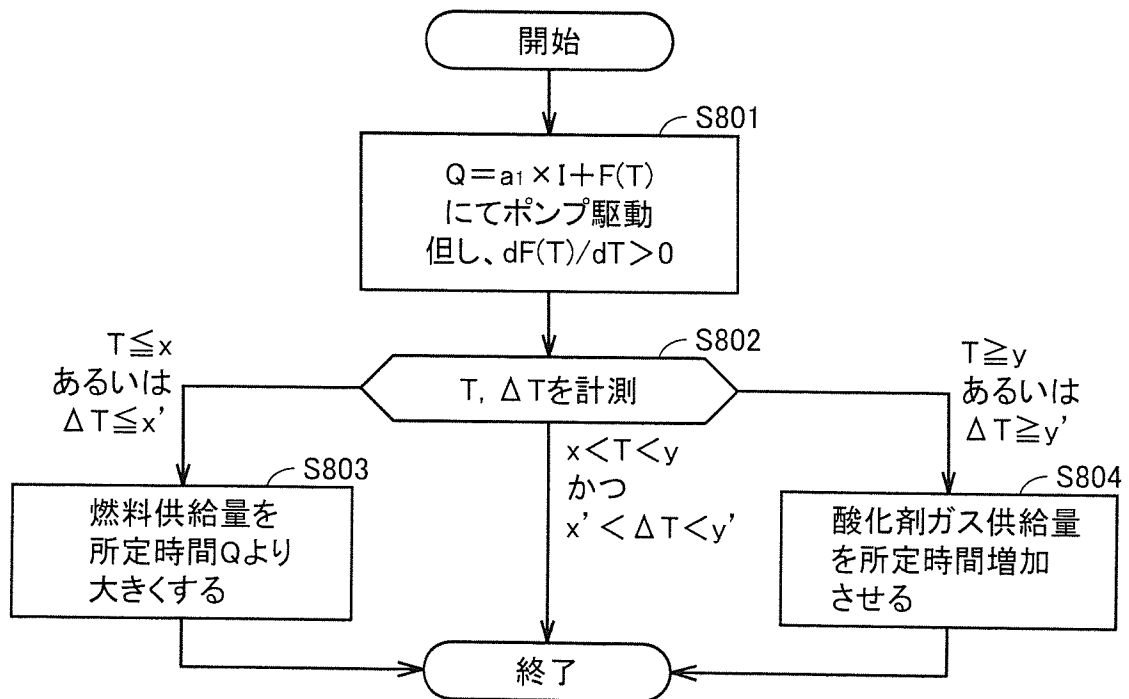
[図7]

FIG.7



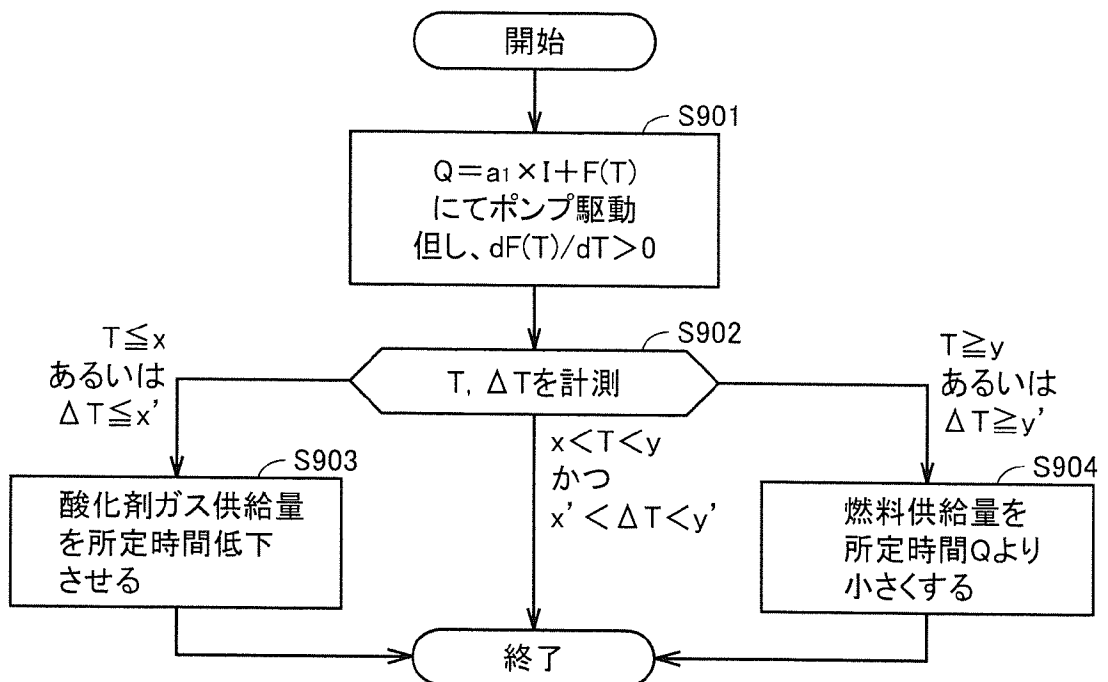
[図8]

FIG.8



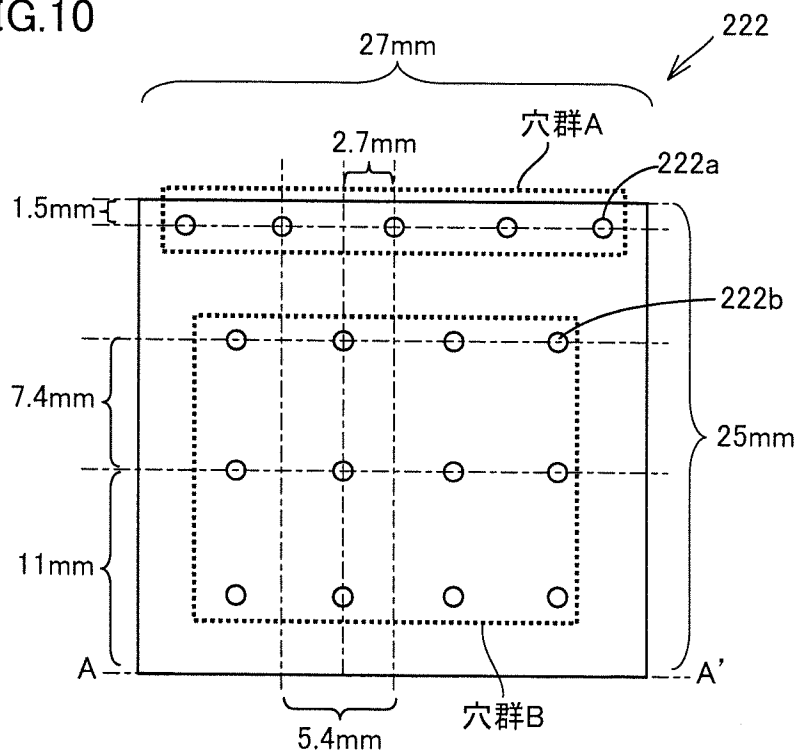
[図9]

FIG.9



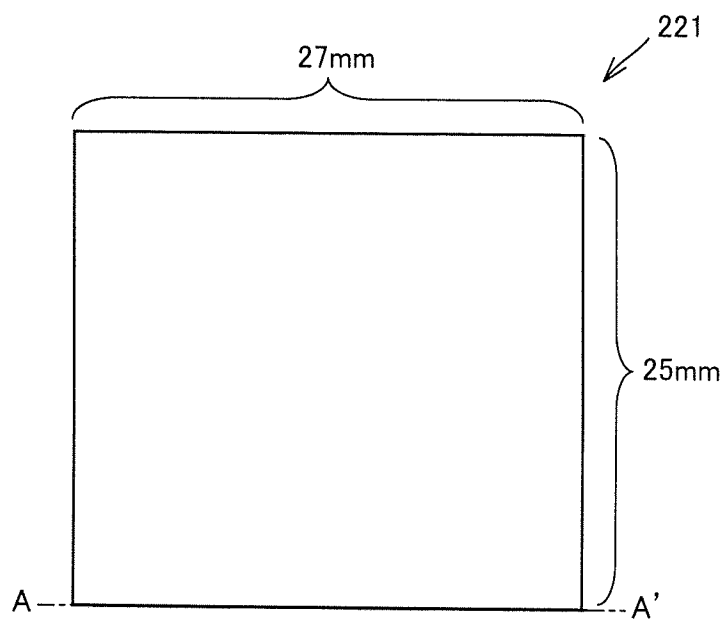
[図10]

FIG.10



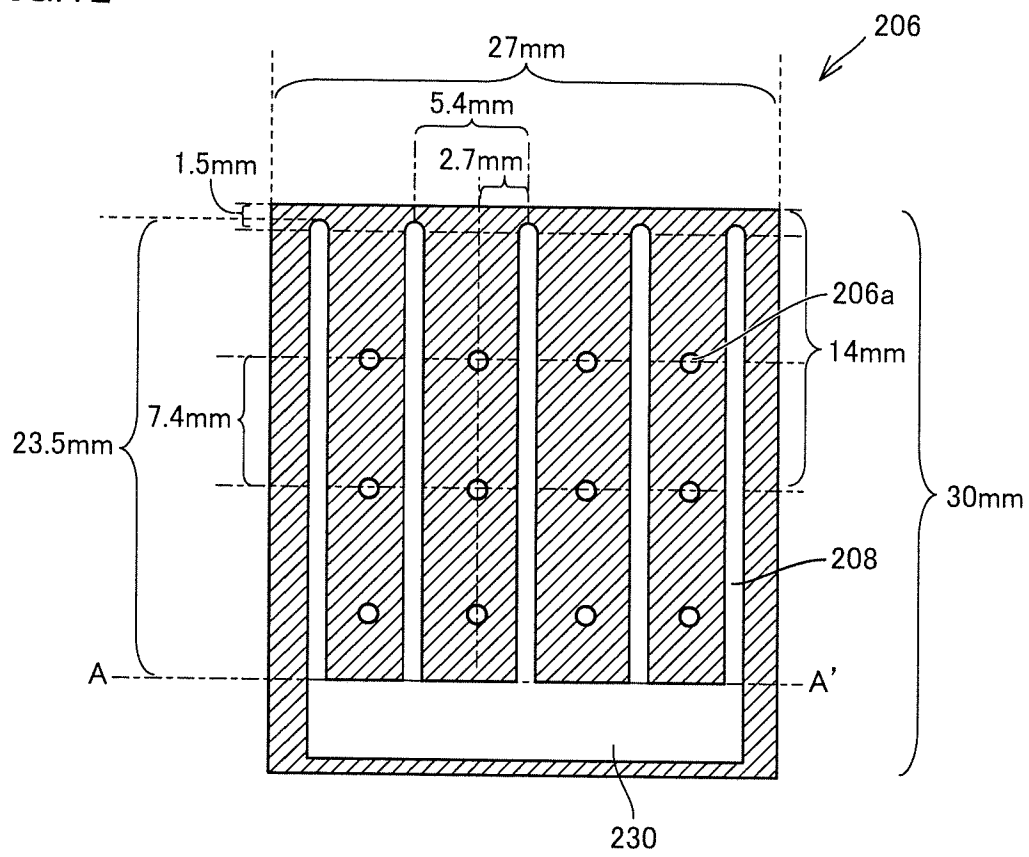
[図11]

FIG.11



[図12]

FIG.12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064106

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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 2010-44997 A (Sony Corp.), 25 February 2010 (25.02.2010), claims 4 to 6, 11; paragraphs [0017] to [0020], [0042], [0050], [0053] to [0055], [0086]; fig. 1, 5 & EP 2323208 A1 & WO 2010/021231 A1 & KR 10-2011-0041508 A & CN 102119460 A	1, 6 2-5
X A	JP 2004-71260 A (Toshiba Corp.), 04 March 2004 (04.03.2004), claims 1 to 5; paragraphs [0028] to [0031]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1, 6 2-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 August, 2012 (03.08.12)Date of mailing of the international search report
14 August, 2012 (14.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064106

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 2005-71913 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 17 March 2005 (17.03.2005), claims 1, 6 to 8; paragraph [0044]; fig. 2 (Family: none)	2-3
A	JP 7-114934 A (Hitachi, Ltd.), 02 May 1995 (02.05.1995), paragraphs [0006], [0033] (Family: none)	2-3
A	JP 2009-59585 A (Toshiba Corp.), 19 March 2009 (19.03.2009), claim 3; paragraphs [0036] to [0037]; fig. 7 (Family: none)	4-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064106

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:
(Stated in 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 additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the 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/JP2012/064106

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

Document 1 (JP 2010-44997 A) discloses a control unit which determines a supply amount Q of alcohol fuel to the anode based on detection results of a current value I and a temperature T to control a fuel supplying unit such that a supply amount of alcohol fuel is the supply amount Q (See claims 4-6, paragraphs [0017]-[0020], [0042], [0050], [0054]-[0055], and fig. 1, 5).

Document 2 (JP 2004-71260 A) discloses a control unit which determines a supply amount Q of alcohol fuel to the anode based on detection results of an output voltage value V and a temperature T to control a fuel supplying unit such that a supply amount of alcohol fuel is the supply amount Q (See claims 1-5, paragraphs [0028]-[0031], and fig. 1-3).

Therefore, the invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the inventions disclosed in the documents 1 and 2, and does not have a special technical feature.

Further, also the invention of claim 6 is disclosed in the documents 1 and 2.

Consequently, two inventions (invention groups) each having a special technical feature indicated below are involved in claims.

Meanwhile, the inventions of claims 1 and 6 having no special technical feature are classified into invention 1.

(Invention 1) the invention of claim 1, and the parts of the inventions of claims 2-3 and 6 having the following special technical feature

[In a case where at least any of a temperature T and a variation ΔT is not within a predetermined range, a supply amount of alcohol fuel is controlled such that the temperature T and the variation ΔT are within predetermined ranges].

(Invention 2) the parts of the inventions of claims 4-5 having the following special technical feature

[A control unit determines a supply amount Q of alcohol fuel according to $Q = a_1 \times I + F(T)$ or $Q = F'(V) + F(T)$].

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M8/04(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)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 (I P C))

Int.Cl. H01M8/04, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-44997 A (ソニー株式会社) 2010.02.25, 請求項 4-6, 11、段落【0017】 - 【0020】、【0042】、【0050】、 【0053】 - 【0055】、【0086】、図 1, 5 & EP 2323208 A1 & WO 2010/021231 A1 & KR 10-2011-0041508 A & CN 102119460 A	1, 6 2-5
X A	JP 2004-71260 A (株式会社東芝) 2004.03.04, 請求項 1-5、段落【0028】 - 【0031】、図 1-3 (ファミリーなし)	1, 6 2-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

清水 康

3 H

3 7 3 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-71913 A (三菱重工業株式会社) 2005. 03. 17, 請求項 1, 6-8、段落【0044】、図 2 (ファミリーなし)	2-3
A	JP 7-114934 A (株式会社日立製作所) 1995. 05. 02, 段落【0006】、【0033】 (ファミリーなし)	2-3
A	JP 2009-59585 A (株式会社東芝) 2009. 03. 19, 請求項 3、段落【0036】－【0037】、図 7 (ファミリーなし)	4-5

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（P C T 17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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T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の国際調査機関は認めた。
（特別ページに記載する）

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項について作成した。
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項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項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項について作成した。

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。

(第Ⅲ欄 国際出願に二以上の発明があると認めた理由)

文献 1 (JP 2010-44997 A) には、電流値 I 、ならびに、温度 T の検出結果に基づいてアノード極へのアルコール燃料の供給量 Q を決定し、アルコール燃料の供給量が供給量 Q となるように燃料供給部を制御するための制御部が記載されている(請求項 4-6、段落【0017】－【0020】、【0042】、【0050】、【0054】－【0055】、図 1, 5 参照。)。また、文献 2 (JP 2004-71260 A) には、出力電圧値 V 、ならびに、温度 T の検出結果に基づいてアノード極へのアルコール燃料の供給量 Q を決定し、アルコール燃料の供給量が供給量 Q となるように燃料供給部を制御するための制御部が記載されている(請求項 1-5、段落【0028】－【0031】、図 1-3 参照。)。したがって、請求項 1 に係る発明は、文献 1 及び文献 2 に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。また、請求項 6 に係る発明も、文献 1 及び文献 2 に記載されている。よって、請求の範囲には、以下の特別な技術的特徴を有する 2 の発明(群)が含まれる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項 1, 6 に係る発明は、発明 1 に区分する。

(発明 1) 請求項 1 に係る発明及び請求項 2 - 3, 6 に係る発明のうち以下の特別な技術的特徴を有する発明

[温度 T または変化量 ΔT の少なくともいずれかが所定の範囲内でない場合には、温度 T および変化量 ΔT が所定の範囲内となるようにアルコール燃料の供給量を制御すること]。

(発明 2) 請求項 4 - 5 に係る発明のうち以下の特別な技術的特徴を有する発明

[制御部は、 $Q = a_1 \times I + F(T)$ 、または、 $Q = F'(V) + F(T)$ に従ってアルコール燃料の供給量 Q の決定を行なうこと]。