

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 1 月 25 日 (25.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/010834 A1

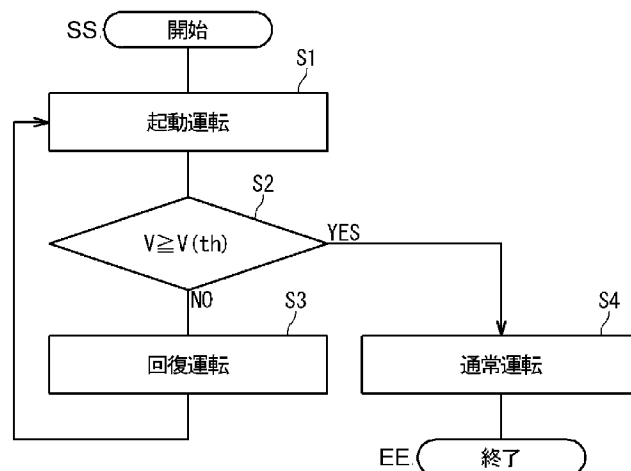
- (51) 国際特許分類:
H01M 8/04 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313991
- (22) 国際出願日: 2006 年 7 月 13 日 (13.07.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-211338 2005 年 7 月 21 日 (21.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小畑 毅 (OBATA, Takeshi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木 英明

- (SASAKI, Hideaki) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 渡邊 義徳 (WATANABE, Yoshinori) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 中村 新 (NAKAMURA, Shin) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 眞子 隆志 (MANAKO, Takashi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 工藤 実 (KUDOH, Minoru); 〒1400013 東京都品川区南大井六丁目 2 4 番 1 0 号カドヤビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 燃料電池及び燃料電池運転方法



SS... START
 S1... STARTING OPERATION
 S3... RECOVERY OPERATION
 S4... NORMAL OPERATION
 EE... END

(57) Abstract: A method for operating a fuel cell body (5), which generates electric power by using a liquid fuel containing a fuel and an oxidizing agent, comprises start operation S1 for being started after a resting state where the fuel cell body (5) is not connected with a load in order to suppress degradation in output characteristics after storage, recovery operation S3 for supplying the liquid fuel to the fuel cell body (5) so that the electrode thereof is reduced after start operation S1 is executed, and normal operation S4 for supplying electric power to an external load (20).

(57) 要約: 本発明は、燃料を含有する液体燃料と酸化剤とを用いて電力を生成する燃料電池本体 5 の燃料電池運転方法である。休止保管後の出力特性の低下を抑制するために、燃料電池本体 5 が負荷

[続葉有]

WO 2007/010834 A1



LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

に接続されていない休止状態の後で開始される起動運転S 1と、起動運転S 1が実行された後に燃料電池本体5が備えている電極が還元するように液体燃料を燃料電池本体5に供給する回復運転S 3と、電力を外部負荷20に供給する通常運転S 4とを備える。

明 細 書

燃料電池及び燃料電池運転方法

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池及び燃料電池運転方法に関し、特に、燃料と酸化剤と化学反応させて電力を生成する燃料電池及び燃料電池運転方法に関する。

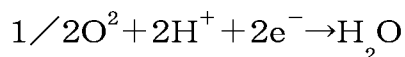
背景技術

[0002] 水素ガスやアルコールを燃料として電気化学反応により発電する燃料電池が知られている。その燃料電池は、アノードとカソードと、これらの間に設けられた電解質膜から構成されている。アノードとカソードとは、白金Pt、ルテニウムRuに例示される金属からなる触媒と、炭素などよりなる触媒担持材料とを備えている。その燃料電池は、アノードに燃料が供給され、カソードに酸素が供給されることにより、電力を生成する。

[0003] その燃料電池は、アノードに水素ガスが供給されるときに、次反応式：

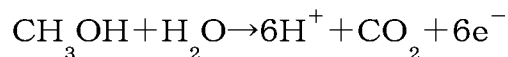


により示される電極反応(1)がアノード上の触媒によって進行してプロトン(H^+)が発生し、このプロトンが電解質膜を経由してカソードに至り、次反応式(2)：

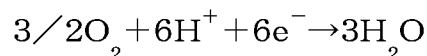


により示される電極反応(2)がカソードでおこる。

[0004] その燃料電池は、アノードにメタノールが供給されるときに、次反応式：



により表現される電極反応(3)が進行してアノード上の触媒によりプロトンが発生し、このプロトンが電解質膜を経由してカソードに至り、次反応式：



により表現される電極反応(4)が進行する。

[0005] アノードにメタノールを直接供給するタイプの燃料電池、いわゆるダイレクトメタノール型燃料電池は、アルコール水溶液から水素イオンを得ることができるので、改質器等が不要になり、小型化および軽量化を図ることができる。また、液体のアルコール

水溶液を燃料とするため、エネルギー密度が非常に高いという特徴がある。

[0006] このようなダイレクトメタノール型燃料電池は、休止保管、あるいは連続運転を行うことでその出力が低下することが知られている。燃料として水素ガスを供給する燃料電池は、電解質膜及び電極が乾燥することによって円滑な電気化学反応が阻害され、出力特性の低下がおこると考えられている。

[0007] 特開2004-47427号公報には、運転時や起動時の出力低下の問題を未然に防止できる燃料電池装置及び燃料電池の制御方法が開示されている。その燃料電池装置は、酸素電極と、燃料電極と、前記酸素電極と前記燃料電極に挟持される電解質とからなる発電体を有する燃料電池において、燃料電池の出力電圧が第一の所定値以下になったときに、前記酸素電極と前記燃料電極を電氣的に接続して電流を流すバイパス回路を有することを特徴としている。すなわち、特開2004-47427号公報には、出力特性が低下(又は内部抵抗値が増加)した場合に負荷電流を増加させることによって生成水の発生量を一時的に増加させるか、あるいは空気供給を抑制することによって酸化剤電極の乾燥化を抑制するとともに電解質膜を適正な湿潤状態に保つことができるとことを示している。

[0008] 特表2003-536232号公報には、電池の性能水準を長期間、高い水準に維持できる方法が開示されている。その方法は、電解質としてPEMと、PEMの一方の側面上のアノードと、PEMのもう一方の側面上のカソードと、アノードおよびカソードに接続された外部電気回路と、この外部回路内の主要な電気を使用する装置と、を備える燃料電池の作動方法であって、A. 第1の所定時間の進行中にカソード電位が0.66ボルトを超えて維持されかつ電池性能が低下するように選択された電池の作動条件で、主要な電気を使用する装置を作動させるために第1の所定時間、外部回路内に電流を発生させるように、水素含有燃料をアノードに、酸素含有酸化剤をカソードに、供給し、B. カソード電位を0.66ボルトより下に低下させるように選択された処理を用いて電池を作動させながら水素含有燃料をアノードに供給し、かつ、ステップAの進行中に生じた電池性能の低下の少なくとも主要部分を回復させるのに十分な第2の所定時間、カソード電位を0.66ボルトより下に維持する、ことにより、ステップAの後、電池を再生し、C. 徐々に電池性能の低下を緩和するようにステップAとステップ

Bを連続的に繰り返す、ことを含むことを特徴としている。カソード電位を下げる具体的な方法としては、燃料電池から通常の外部電気負荷(実際には燃料電池を電源とする電子・電気機器を指す。)との接続を解除し、酸化剤ガスのカソードへの供給を停止すること、カソードに窒素等の不活性ガスを流すこと、補助外部抵抗に接続することを組合せて行うことが開示されている。特表2003-536232号公報では、さらに、白金触媒が酸化白金に変化したことが出力低下の原因であると考察されている。

[0009] 特開2003-77512号公報には、ダイレクトメタノール型燃料電池においても、発電開始の際にアノードへのメタノール供給を先に開始し、しかる後にカソードへの酸化剤供給を開始すると、手順を逆にした場合の2倍程度の出力密度が得られることが開示されている。そのメタノール直接型燃料電池の運転方法は、電解質にパーフルオロカーボンスルホン酸系イオン交換膜を用い、該交換膜の両側に負極と正極が配されたセルを備え、燃料のメタノール水溶液を負極に供給し、酸化ガスを正極に供給することによって発電を行う燃料電池において、発電開始の際に、負極へのメタノール水溶液の供給を先に開始し、その後、正極への酸化ガス供給を開始することを特徴としている。特開2003-77512号公報には、さらに、燃料電池休止中にアノード流路を燃料または水で満たしておくことで、再び発電を行った際の出力密度の低下が防止できることも開示されている。

[0010] 特開2004-127618号公報には、燃料電池が燃料補給のために用いる補助機構による燃料補給量を多段階に制御する電子機器システムが開示されている。その電子機器システムは、化学反応により電力を発生する反応部と、前記反応部に前記化学反応の燃料を供給する補助機構と、前記補助機構による燃料補給量を多段階に制御する制御手段と、前記反応部により発生された電力を出力する出力部とを具備する電池ユニットと、前記出力部と電氣的に接続される入力部を有し、前記入力部を介して入力された電力に基づいて動作可能な電子機器とを具備することを特徴としている。

[0011] 特開2005-38791号公報には、排出がクリーンな電源装置が開示されている。その電源装置は、メタノールを燃料とする燃料電池と、負荷に電力を供給する二次電池と、前記燃料電池に供給する燃料及び／又は反応空気の量を制御する燃料電池

制御部と、前記燃料電池が出力する電力を所定の電圧又は電流に変換して、負荷及び／又は前記二次電池に電力を供給する電力コンバータと、前記二次電池の残存容量を検出する二次電池残存容量検出器と、を有し、前記燃料電池制御部は、少なくとも前記二次電池の残存容量に基づいて、切り換える複数の発電モードを有し、それぞれの発電モードにおいて異なる値である単位時間当たり一定量の燃料を前記燃料電池に供給することを特徴としている。

- [0012] 特表2004-530259号公報には、可能な限り迅速に所望の電力を発生することができるように、DMFCを最適作動温度まで急速に上昇させるのを可能にするシステムが開示されている。その直接酸化燃料電池システムは、直接酸化燃料電池システムであって、該システムが、燃料極、空気極、及び該燃料極と空気極の間に配置されている電解質膜と、前記空気極に接続されている空気又は酸素源と、炭素系燃料源と、前記燃料源及び前記燃料極に接続されている温度調節システムであって、前記直接酸化燃料電池システムの温度に応答し、それによって、前記温度が所定の温度あるいは温度範囲より低いときには、前記膜を介する燃料のクロスオーバーを促進させるために、前記直接酸化燃料電池システムが前記燃料極における燃料濃度を上昇させ、それにより前記空気極において前記クロスオーバーした燃料のいくらかの酸化を生じさせるか又は増大させて、前記直接酸化燃料電池システムの温度を上昇させることができる前記温度調節システムとからなる。

発明の開示

- [0013] 本発明の目的は、休止保管後の出力特性の低下を抑制する燃料電池及び燃料電池運転方法を提供することにある。
- [0014] 本発明による燃料電池は、燃料と酸化剤とを用いて電力を生成する燃料電池本体と、燃料供給装置とを備えている。このとき、燃料供給装置は、電力を外部負荷に供給する通常運転のときに燃料を含有する液体燃料を燃料電池本体に供給し、燃料電池本体が負荷に接続されていない休止状態の後に実行される回復運転のときに燃料電池本体が備えている電極が還元するように液体燃料を燃料電池本体に供給することが好ましい。
- [0015] 燃料供給装置は、通常運転のときに液体燃料を通常圧力で燃料電池本体に供給

し、回復運転のときに回復液体燃料を通常圧力より大きい回復圧力で燃料電池本体に供給することが好ましい。

[0016] 本発明による燃料電池は、通常運転のときに液体燃料を燃料電池本体から排出し、回復運転のときに液体燃料が燃料電池本体から排出されないように力を作用する流路抵抗をさらに備えていることが好ましい。

[0017] 液体燃料は、通常液体燃料と、燃料の濃度が通常液体燃料より大きい回復液体燃料とを含んでいる。燃料供給装置は、通常運転のときに通常液体燃料を燃料電池本体に供給し、回復運転のときに回復液体燃料を燃料電池本体に供給することが好ましい。

[0018] 燃料供給装置は、通常液体燃料を貯留する通常タンクと、回復液体燃料を貯留する回復タンクと、通常タンクまたは回復タンクの一方を燃料電池本体に接続するバルブとを備えていることが好ましい。

[0019] 燃料供給装置は、低濃度液体燃料を貯留する低濃度液体燃料タンクと、燃料の濃度が低濃度液体燃料より大きい高濃度液体燃料を貯留する高濃度液体燃料タンクと、通常液体燃料または回復液体燃料の一方を低濃度液体燃料と高濃度液体燃料とを混合して生成するバルブを備えていることが好ましい。

[0020] 本発明による燃料電池は、通常運転のときに酸化剤を含有する酸化剤ガスを燃料電池本体に供給し、回復運転のときに酸化剤ガスの供給を通常運転のときより低減する酸化剤供給装置をさらに備えていることが好ましい。

[0021] 本発明による燃料電池は、燃料電池本体が備えている電解質膜の温度を測定する温度計をさらに備えていることが好ましい。このとき、回復運転は、温度が所定の温度より大きいときに実行される。

[0022] 本発明による燃料電池は、温度が所定の温度より大きいときに電解質膜を加熱するヒータをさらに備えていることが好ましい。

[0023] 本発明による燃料電池は、回復運転のときに電力を消費する内部負荷をさらに備えていることが好ましい。

[0024] 本発明による燃料電池は、回復運転のときに外部負荷に電力を供給する補助電源をさらに備えていることが好ましい。

- [0025] 本発明による燃料電池は、休止状態の後に回復運転が実行された回数を計数するカウンタをさらに備えていることが好ましい。このとき、燃料供給装置は、回復運転のときに回数が大きいほど燃料の濃度が大きくなるように回復液体燃料を燃料電池本体に供給する。
- [0026] 本発明による燃料電池は、休止状態の後に回復運転が実行された回数を計数するカウンタをさらに備えていることが好ましい。このとき、燃料供給装置は、回復運転のときに回数が大きいほど圧力が大きくなるように回復液体燃料を燃料電池本体に供給する。
- [0027] 本発明による電子機器は、本発明による燃料電池と、外部負荷とを備えていることが好ましい。
- [0028] 本発明による燃料電池運転方法は、燃料を含有する液体燃料と酸化剤とを用いて電力を生成する燃料電池本体を用いて実行される方法である。本発明による燃料電池運転方法は、燃料電池本体が負荷に接続されていない休止状態の後で開始される起動運転と、起動運転が実行された後に燃料電池本体が備えている電極が還元するように液体燃料を燃料電池本体に供給する回復運転と、電力を外部負荷に供給する通常運転とを備えていることが好ましい。
- [0029] 液体燃料のうちの回復運転のときに燃料電池本体に供給される回復液体燃料の圧力は、液体燃料のうちの通常運転のときに燃料電池本体に供給される通常液体燃料の圧力より大きい。
- [0030] 液体燃料のうちの回復運転のときに燃料電池本体に供給される回復液体燃料の燃料の濃度は、液体燃料のうちの通常運転のときに燃料電池本体に供給される通常液体燃料の燃料の濃度より大きい。
- [0031] 液体燃料のうちの回復運転のときに燃料電池本体に供給される回復液体燃料の燃料の濃度は、液体燃料のうちの通常運転のときに燃料電池本体に供給される通常液体燃料の燃料の濃度より大きく、かつ、回復液体燃料の圧力は、通常液体燃料の圧力より大きい。
- [0032] 液体燃料のうちの起動運転のときに燃料電池本体に供給される起動液体燃料の燃

料の濃度は、液体燃料のうちの通常運転のときに燃料電池本体に供給される通常液体燃料の燃料の濃度と概ね等しいことが好ましい。

[0033] 液体燃料のうちの起動運転のときに燃料電池本体に供給される起動液体燃料の圧力は、液体燃料のうちの通常運転のときに燃料電池本体に供給される通常液体燃料の圧力と概ね等しいことが好ましい。

[0034] 回復運転は、起動運転で燃料電池本体の出力電圧が閾値電圧より小さいときに実行されることが好ましい。

[0035] 本発明による燃料電池運転方法は、回復運転で燃料電池本体の出力電圧が所定の電圧より小さくなるときに実行される他の起動運転をさらに備えていることが好ましい。このとき、回復運転は、他の起動運転で出力電圧が閾値電圧より小さいときにさらに実行される。通常運転は、他の起動運転で出力電圧が閾値電圧より大きいときに実行される。

[0036] 回復液体燃料の燃料の濃度は、休止状態の後に回復運転が実行された回数が大きい程大きいことが好ましい。

[0037] 回復液体燃料の圧力は、休止状態の後に回復運転が実行された回数が大きい程大きいことが好ましい。

[0038] 本発明による燃料電池運転方法は、起動運転で燃料電池本体が備えている電解質膜の温度が所定温度より低いときに実行される昇温運転をさらに備えていることが好ましい。このとき、回復運転は、温度が所定温度より高いときに実行される。

[0039] 昇温運転は、記燃料の濃度が起動液体燃料の燃料の濃度より大きい液体燃料を燃料電池本体に供給することにより電解質膜を加熱することが好ましい。

[0040] 燃料電池は、ヒータを備えている。昇温運転は、ヒータを用いて電解質膜を加熱する。

[0041] 通常運転は、温度が所定温度より高いときに実行されることが好ましい。

[0042] 通常運転は、外部負荷に電力を供給しないで内部負荷に電力を供給することが好ましい。

[0043] 通常運転は、休止状態の後に回復運転が所定の回数以上に実行されたときに実行されないことが好ましい。

- [0044] 本発明による燃料電池運転方法は、休止状態の後に回復運転が所定の回数以上に実行されたときにユーザに認識可能に警告することが好ましい。
- [0045] 通常運転は、回復運転が所定の回数以上に実行されたときに実行されないことが好ましい。
- [0046] 本発明による燃料電池運転方法は、回復運転が所定の回数以上に実行されたときにユーザに認識可能に警告することが好ましい。
- [0047] 本発明による燃料電池及び燃料電池運転方法によれば、休止保管後の出力特性の低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

- [0048] [図1]図1は、本発明による燃料電池の実施の形態を示すブロック図である。
- [図2]図2は、酸化剤供給装置と燃料供給装置と流路抵抗とを示すブロック図である。
- [図3]図3は、燃料電池本体を示す断面図である。
- [図4]図4は、制御装置を示すブロック図である。
- [図5]図5は、本発明による燃料電池運転方法の実施の形態を示すフローチャートである。
- [図6]図6は、燃料電池本体の出力電圧を示すグラフである。
- [図7]図7は、本発明による燃料電池の実施の他の形態を示すブロック図である。
- [図8]図8は、本発明による燃料電池の実施のさらに他の形態を示すブロック図である。
- [図9]図9は、本発明による燃料電池運転方法の実施のさらに他の形態を示すフローチャートである。
- [図10]図10は、燃料電池本体の温度変化を示すグラフである。
- [図11]図11は、燃料電池本体の出力電圧を示すグラフである。
- [図12]図12は、燃料電池本体の出力電圧を示すグラフである。
- [図13]図13は、燃料電池本体の出力電圧を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0049] 図面を参照して、本発明による燃料電池の実施の形態を記載する。その燃料電池

1は、図1に示されているように、制御装置2と燃料供給装置3と酸化剤供給装置4と燃料電池本体5と流路抵抗6と電圧計7と内部負荷8と補助電源9と環境モニタ10とを備えている。制御装置2は、コンピュータであり、燃料供給装置3と酸化剤供給装置4と流路抵抗6と電圧計7と内部負荷8と補助電源9と環境モニタ10とに情報伝達可能に接続されている。制御装置2は、燃料供給装置3と酸化剤供給装置4と流路抵抗6と電圧計7と内部負荷8と補助電源9と環境モニタ10とを制御する。

[0050] 燃料供給装置3は、制御装置2により制御されて燃料電池本体5に液体燃料を供給する。その液体燃料は、燃料成分として有機溶剤を含む液体である。その有機溶剤としては、アルコール類、エーテル類、液体炭化水素類が例示される。そのアルコール類としては、メタノール、エタノールが例示される。そのエーテル類としては、ジメチルエーテルが例示される。その液体炭化水素類としては、シクロパラフィンが例示される。その液体燃料は、有機溶剤を水に溶解した水溶液とすることができる。その液体燃料は、さらに、酸またはアルカリが添加されることができる。このとき、その液体燃料は、水素イオンのイオン伝導性が高まり好ましい。

[0051] 酸化剤供給装置4は、制御装置2により制御されて燃料電池本体5に酸化剤を供給する。その酸化剤としては、空気、酸素が例示される。燃料電池本体5は、プラス出力端子11とマイナス出力端子12とを備えている。燃料電池本体5は、燃料供給装置3から供給される燃料と酸化剤供給装置4から供給される酸化剤とからプラス出力端子11とマイナス出力端子12との間に起電力を生成する。流路抵抗6は、制御装置2により制御されて、燃料電池本体5から排出される排気に対して、その排気が排気されないように力を作用する。

[0052] 電圧計7は、プラス出力端子11とマイナス出力端子12とに電氣的に接続され、プラス出力端子11とマイナス出力端子12との電圧を測定する。電圧計7は、その電圧を制御装置2に出力する。

[0053] 燃料電池1は、さらに、燃料電池プラス出力端子18と燃料電池マイナス出力端子19とを備えている。燃料電池1は、電子機器に搭載されて使用される。その電子機器としては、パーソナルコンピュータ、PDA、携帯電話機が例示される。燃料電池1は、燃料電池プラス出力端子18と燃料電池マイナス出力端子19とを介して、その電子

機器の外部負荷20に電力を供給する。なお、燃料電池1は、情報処理機能を有する電子機器の電源として適用されるときに、制御装置2の機能の一部またはすべてをその電子機器に組込むことができる。

[0054] 内部負荷8は、負荷切換スイッチ14と内部電気負荷15とを備えている。負荷切換スイッチ14は、制御装置2に情報伝達可能に接続され、プラス出力端子11と内部電気負荷15と燃料電池プラス出力端子18との間に介設されている。負荷切換スイッチ14は、制御装置2により制御されて、内部電気負荷15または燃料電池プラス出力端子18の一方だけにプラス出力端子11を電氣的に導通させる。内部電気負荷15は、制御装置2に情報伝達可能に接続され、制御装置2により制御されて抵抗を更新する可変抵抗器であり、負荷切換スイッチ14とマイナス出力端子12との間に介設されている。すなわち、内部負荷8は、制御装置2により制御されて、燃料電池本体5にかかる電氣的負荷を調整する。

[0055] 補助電源9は、電源切換スイッチ16と補助電源本体17とを備えている。電源切換スイッチ16は、制御装置2に情報伝達可能に接続され、プラス出力端子11と補助電源本体17と燃料電池プラス出力端子18との間に介設されている。負荷切換スイッチ14は、制御装置2により制御されて、プラス出力端子11または補助電源本体17の一方だけを燃料電池プラス出力端子18に電氣的に導通させる。補助電源本体17は、電源切換スイッチ16とマイナス出力端子12との間に介設され、電源切換スイッチ16とマイナス出力端子12との間に電圧を印加する電源である。すなわち、補助電源9は、制御装置2により制御されて、プラス出力端子11とマイナス出力端子12との間に電圧を印加する。その電源としては、二次電池、各種一次電池、キャパシター、各種発電機が例示される。その二次電池としては、リチウムイオン二次電池が例示される。その電源としては、二次電池が燃料電池本体5により生成される余剰電力を蓄電することができる点で好適である。

[0056] 環境モニタ10は、燃料電池本体5の内部、燃料電池1の内部、燃料電池1を搭載する電子機器の内部またはその電子機器が設置される環境の状況を測定するセンサであり、その測定結果を制御装置2に出力する。その状況としては、温度、湿度、気圧が例示される。

- [0057] 図2は、酸化剤供給装置4を示している。酸化剤供給装置4は、ポンプ21とバルブ2とタンク23とを備えている。タンク23は、酸素に例示される酸化剤を貯留している。ポンプ21は、制御装置2に情報伝達可能に接続され、制御装置2に制御されてタンク23に貯留されている酸化剤を加圧して燃料電池本体5に供給する。バルブ22は、制御装置2に情報伝達可能に接続され、制御装置2に制御されてポンプ21と燃料電池本体5とを接続する流路を開閉する。なお、ポンプ21は、その空気を燃料電池本体5に供給しないようにすることができるポンプが適用されることができる。このとき、燃料供給装置3は、バルブ21を備える必要がない。なお、酸化剤供給装置4は、燃料電池本体5が酸化剤として環境の空気を利用するときに、ポンプ21をファンに置換することができる、タンク23を備える必要がない。
- [0058] 図2は、さらに、燃料供給装置3を示している。燃料供給装置3は、燃料タンク24とバルブ25とポンプ26とを備えている。燃料タンク24は、メタノール水溶液を貯留している。バルブ25は、制御装置2に情報伝達可能に接続され、制御装置2に制御されて燃料タンク24とポンプ26とを接続する流路を開閉する。ポンプ26は、制御装置2に情報伝達可能に接続され、制御装置2に制御されて燃料タンク24に貯留されているメタノール水溶液を加圧して燃料電池本体5に供給する。なお、ポンプ26は、そのメタノール水溶液を燃料電池本体5に供給しないようにすることができるポンプが適用されることができる。このとき、燃料供給装置3は、バルブ25を備える必要がない。
- [0059] 図2は、さらに、流路抵抗6を示している。流路抵抗6は、流路切換バルブ29と流路抵抗体27とを備えている。流路切換バルブ29は、制御装置2に情報伝達可能に接続され、制御装置2に制御されて燃料電池本体5から排气流路を流路抵抗体27または燃料電池1が設置される環境の一方に接続する。流路抵抗体27は、流体が通過する流路であり、その流体が通過されないように力を作用する抵抗体である。なお、流路抵抗6は、流路切換バルブ29と流路抵抗体27とを備えない圧力調整器に置換することができる。その圧力調整器は、制御装置2に制御されて通過する流体が通過されないように力を作用する。その圧力調整器としては、レギュレータが例示される。
- [0060] 図3は、燃料電池本体5を示している。燃料電池本体5は、少なくとも1つの単セルを備えている。その単セル31は、セパレータ32とセパレータ33と電極－電解質接合

体34とを備えている。電極－電解質接合体34は、MEAとも呼ばれる。MEAは、「Membrane and Electrode Assembly」の略称である。その単セル31には、セパレータ32と電極－電解質接合体34との間に燃料流路35が形成されている。燃料流路35は、燃料供給装置3に接続され、流路抵抗6に接続されている。その単セル31には、セパレータ33と電極－電解質接合体34との間に燃料流路36が形成されている。燃料流路36は、酸化剤供給装置4に接続されている。

[0061] 電極－電解質接合体34は、固体電解質膜37とアノード38とカソード39とを備えている。固体電解質膜37は、アノード38とカソード39との間に密着して挟まれて配置されている。固体電解質膜37は、アノード38とカソード39との間で水素イオンを移動させる役割を有しているため、水素イオンの伝導性が高い膜であることが好ましい。固体電解質膜37は、さらに、化学的に安定であって機械的強度が高いことが好ましい。固体電解質膜37を構成する材料としては、極性基を有する有機高分子材料が好ましく用いられる。その極性基としては、強酸基、弱酸基が例示される。その強酸基としては、スルホン基、リン酸基が例示される。その弱酸基としては、カルボキシル基が例示される。

[0062] その有機高分子としては、芳香族縮合系高分子、スルホン基含有パーフルオロカーボン、カルボキシル基含有パーフルオロカーボンが例示される。その芳香族縮合系高分子としては、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)、アルキルスルホン化ポリベンゾイミダゾールが例示される。そのスルホン基含有パーフルオロカーボンとしては、デュポン社製「ナフィオン」(登録商標)、旭化成社製「アシプレックス」が例示される。そのカルボキシル基含有パーフルオロカーボンとしては、旭硝子社製「フレミオンS膜」(登録商標)が例示される。

[0063] アノード38は、アノード集電体41とアノード触媒層42との2層が積層されて形成されている。アノード集電体41は、アノード38の燃料流路36の側に配置されている。アノード触媒層42は、アノード集電体41と固体電解質膜37との間に配置され、アノード集電体41に接触し、固体電解質膜37に接触している。アノード集電体41は、導電性の多孔性材料から形成され、板状に形成されている。その多孔性材料としては、カーボンペーパー、カーボンの成形体、カーボンの焼結体、焼結金属、発泡金属が

例示される。

[0064] アノード触媒層42は、触媒を含有する材料から形成されている。その触媒としては、単体金属、合金が例示される。その単体金属としては、白金、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、レニウム、リチウム、ランタン、ストロンチウム、イットリウムが例示される。その合金としては、白金、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、レニウム、リチウム、ランタン、ストロンチウム、イットリウムから選択される複数の金属の合金が例示される。

[0065] カソード39は、カソード集電体43とカソード触媒層44との2層が積層されて形成されている。カソード集電体43は、カソード39の酸化剤流路37の側に配置されている。カソード触媒層44は、カソード集電体43と固体電解質膜37との間に配置され、カソード集電体43に接触し、固体電解質膜37に接触している。導電性の多孔性材料から形成され、板状に形成されている。その多孔性材料としては、カーボンペーパー、カーボンの成形体、カーボンの焼結体、焼結金属、発泡金属が例示される。

[0066] カソード触媒層44は、触媒を含有する材料から形成されている。その触媒としては、単体金属、合金が例示される。その単体金属としては、白金、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、レニウム、リチウム、ランタン、ストロンチウム、イットリウムが例示される。その合金としては、白金、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、レニウム、リチウム、ランタン、ストロンチウム、イットリウムから選択される複数の金属の合金が例示される。このとき、カソード触媒層44に含有される触媒は、アノード触媒層42に含有される触媒と同じものでも異なるものでもよい。

[0067] なお、単セル31は、燃料電池本体5が空気を利用して電力を生成するときに、カソード集電体43を環境に露出させて形成されることができる。このとき、燃料電池1は、酸化剤供給装置4を備える必要がない。

[0068] 燃料電池本体5は、単セル31を複数備えているときに、その複数の単セル31が平行に重ねられたスタック積層型に形成され、その複数の単セル31が同一平面上に配列された平面スタック型に形成され、または、その平面スタック型に形成されたものを

さらに複数重ねられた形状に形成される。このとき、アノード集電体41とカソード集電体43とは、単セル31が直列つなぎになるように接続され、または、単セル31が並列つなぎになるように接続される。

[0069] 図4は、制御装置2を示している。制御装置2は、コンピュータであり、図示されていないCPUと記憶装置と入出力装置とを備えている。そのCPUは、制御装置2にインストールされるコンピュータプログラムを実行して、その記憶装置と入出力装置とを制御する。その記憶装置は、そのコンピュータプログラムを記録し、そのCPUにより生成された情報を記録する。その入出力装置は、ユーザの操作により生成された情報をそのCPUに出力し、そのCPUにより生成された情報をユーザに認識可能に出力する。その入出力装置は、さらに、電圧計7と環境モニタ10とから情報を収集し、燃料供給装置3と酸化剤供給装置4と流路抵抗6と内部負荷8と補助電源9とに情報を出力する。

[0070] 制御装置2は、コンピュータプログラムとして、動作シーケンスデータベース71と状態収集部72と燃料供給制御部73と酸化剤供給制御部74と負荷制御部75と補助電源制御部76と安全機構部77とがインストールされている。

[0071] 動作シーケンスデータベース71は、燃料電池1の状況をシーケンスに対応付けるテーブルを記憶装置に記録している。

[0072] 状態収集部72は、環境モニタ10により測定された燃料電池1の状況を環境モニタ10から収集する。

[0073] 燃料供給制御部73は、動作シーケンスデータベース71により記録されるテーブルを参照して、状態収集部72により収集される状況に対応するシーケンスに示されるように、燃料供給装置3と流路抵抗6とを制御する。たとえば、燃料供給制御部73は、燃料電池1が起動運転または通常運転を実行しているときに、燃料流路35が環境に接続するように流路抵抗6の流路切換バルブ29を切り換え、燃料供給装置3のバルブ25を開き、燃料供給装置3のポンプ26を動作させて、液体燃料を燃料流路35に流通させる。燃料供給制御部73は、燃料電池1が回復運転を実行しているときに、燃料流路35が流路抵抗体27に接続するように流路抵抗6の流路切換バルブ29を切り換え、燃料供給装置3のバルブ25を開き、燃料供給装置3のポンプ26を動作さ

せて、燃料流路35を流通する液体燃料の圧力を加圧する。

- [0074] 酸化剤供給制御部74は、動作シーケンスデータベース71により記録されるテーブルを参照して、状態収集部72により収集される状況に対応するシーケンスに示されるように、酸化剤供給装置4を制御する。たとえば、酸化剤供給制御部74は、燃料電池1が起動運転または通常運転を実行しているときに、酸化剤供給装置4のバルブ22を開き、ポンプ54を動作させて、酸化剤流路36に酸化剤を流通させる。たとえば、酸化剤供給制御部74は、燃料電池1が回復運転を実行しているときに、酸化剤供給装置4のバルブ22を閉じ、酸化剤流路36に酸化剤を供給しない。
- [0075] 負荷制御部75は、動作シーケンスデータベース71により記録されるテーブルを参照して、状態収集部72により収集される状況に対応するシーケンスに示されるように、内部負荷8を制御する。たとえば、負荷制御部75は、燃料電池1が起動運転または回復運転を実行しているときに、燃料電池本体5が低抵抗の内部電気負荷15のみに接続するように負荷切換スイッチ14を切り換える。負荷制御部75は、燃料電池1が通常運転を実行しているときに、燃料電池本体5が外部負荷20のみに接続するように負荷切換スイッチ14を切り換える。
- [0076] 補助電源制御部76は、動作シーケンスデータベース71により記録されるテーブルを参照して、状態収集部72により収集される状況に対応するシーケンスに示されるように、補助電源9を制御する。たとえば、補助電源制御部76は、燃料電池1が起動運転または回復運転を実行しているときに、負荷切換スイッチ14を制御して、補助電源本体17を燃料電池プラス出力端子18に電氣的に導通させる。補助電源制御部76は、燃料電池1が通常運転を実行しているときに、負荷切換スイッチ14を制御して、プラス出力端子11を燃料電池プラス出力端子18に電氣的に導通させる。
- [0077] 安全機構部77は、実行されるすべての回復運転の累積実施回数を計数して記憶装置に記録する累積カウンターと休止中から通常運転までに実行される回復運転の実施回数を計数して記憶装置に記録する運転時カウンターとを備えている。安全機構部77は、さらに、上限累積実施回数と上限実施回数とを記録装置に記録している。安全機構部77は、その累積実施回数がその上限累積実施回数に達したときに、強制的に燃料電池1の動作を停止し、または、入出力装置を用いて燃料電池1が通

常運転を実行することができないことを示すアラームを発生する。安全機構部77は、その実施回数がその上限実施回数に達したときに、強制的に燃料電池1の動作を停止し、または、入出力装置を用いて燃料電池1が通常運転を実行することができないことを示すアラームを発生する。そのアラームの発生は、燃料電池1を搭載する電子機器が音源または表示装置を備えているときに、その音源または表示装置を用いて、燃料電池1が通常運転を実行することができないことをユーザに認識可能に出力することが好ましい。

[0078] このような制御装置2によれば、ユーザは、動作シーケンスデータベース71を用いて予め手順を記憶装置に記録することにより、燃料電池1の動作をその手順どおりに実行させることができる。

[0079] 図5は、本発明による燃料電池運転方法の実施の形態を示している。燃料電池1は、休止状態から起動して電力を生成するときに、まず、起動運転を実行する(ステップS1)。すなわち、燃料電池1は、燃料電池本体5が低抵抗の内部電気負荷15のみに接続するように負荷切換スイッチ14を切り換えて、通常運転と同様の条件で液体燃料と酸化剤とを燃料電池本体5に供給する。このとき、燃料電池1は、酸化剤供給装置4のバルブ22を開き、ポンプ54を動作させて、酸化剤流路36に酸化剤を流通させる。燃料電池1は、さらに、燃料流路35が環境に接続するように流路抵抗6の流路切換バルブ29を切り換え、燃料供給装置3のバルブ25を開き、燃料供給装置3のポンプ26を動作させて、液体燃料を燃料流路35に流通させる。燃料電池1は、電圧計7を用いて燃料電池本体5の出力電圧を測定する。このとき、燃料電池本体5が開回路状態のときにアノード38で進む還元反応により生じた電子は、カソード39に移動し、カソード39の電位は、下がる。

[0080] なお、燃料電池1は、起動運転で、燃料電池本体5を内部電気負荷15に代えて外部電気負荷20に接続することもできる。しかしながら、起動運転では、燃料電池本体5の出力電圧の安定性に問題があり、特に外部電気負荷20が安定な供給電力を求める電子機器であるときに、燃料電池本体5に外部電気負荷20を接続するよりも内部電気負荷15を接続する方が好ましい。

[0081] 燃料電池1は、燃料電池本体5の出力電圧Vがほぼ一定値を示すようになったら、

そのときの出力電圧 V と閾値電圧 V_{th} とを比較する(ステップS2)。燃料電池1は、出力電圧 V が閾値電圧 V_{th} 以下のときに(ステップS2、NO)、回復運転を実行する。すなわち、燃料電池1は、燃料電池本体5に内部電気負荷15のみを接続するように負荷切換スイッチ14を切り換える。燃料電池1は、さらに、酸化剤供給装置4のポンプ21を停止し、バルブ22を閉じて、酸化剤を燃料電池本体5に供給することを停止する。燃料電池1は、さらに、燃料流路35が流路抵抗体27に接続するように流路抵抗6の流路切換バルブ29を切り換え、燃料供給装置3のバルブ25を開き、燃料供給装置3のポンプ26を動作させて、燃料流路35を流通する液体燃料の圧力を加圧する。

[0082] カソード触媒層44に含まれる金属触媒は、休止中に、表面に酸化物もしくは水酸化物が形成され、または、表面に酸素が吸着される。回復運転では、その金属触媒の表面が還元され、金属触媒が再活性化される。

[0083] 燃料電池1は、出力電圧 V が所定の電圧 V_r (たとえば、0.3V)より小さくなると、起動運転を再度実行する。なお、燃料電池1は、出力電圧 V が0Vになったときに、または、出力電圧 V が0V状態を所定時間維持した後に、起動運転を再度実行することもできる。燃料電池1は、出力電圧 V が0.3V以下で所定の時間、すなわち時刻 t_2 から時刻 t_3 までに回復運転を実行すると、出力電圧の回復が顕著であり、それ以上続けても回復運転1回当たりの出力電圧の回復効果が低下する。すなわち、1回の回復運転を長くするよりも、時刻 t_3 で起動運転に戻し、再度回復運転を行う方が出力電圧の回復に要する時間は短く好ましい。

[0084] 燃料電池1は、出力電圧 V が閾値電圧 V_{th} より大きいときに(ステップS2、YES)、通常運転を実行する(ステップS4)。通常運転は、燃料電池本体5に外部電気負荷20を接続する常用状態であり、たとえば、外部電気負荷20が電子機器の場合にはその電子機器を使用している状態を示している。すなわち、燃料電池1は、内部電気負荷15に代えて外部電気負荷20を燃料電池本体5に接続するように負荷切換スイッチ14を切り換え、所定の条件で液体燃料と酸化剤とを燃料電池本体5に供給する。このとき、燃料電池1は、酸化剤供給装置4のバルブ22を開き、ポンプ54を動作させて、酸化剤流路36に酸化剤を流通させる。燃料電池1は、さらに、燃料流路35が環境に接続するように流路抵抗6の流路切換バルブ29を切り換え、燃料供給装置3の

バルブ25を開き、燃料供給装置3のポンプ26を動作させて、液体燃料を燃料流路35に流通させる。

[0085] その回復運転は、アノード38から固体電解質膜37を透過しカソード39に浸透するクロスオーバーを積極的に発生させる。このために、回復運転は、燃料電池本体5（特にMEA37）に負担をかける。このような動作によれば、燃料電池1は、燃料電池本体5、MEA37に過剰な負担がかかることを防止することができ、好ましい。起動運転を行わないで回復運転を行っても、カソード触媒層44の再活性化が図れず、燃料電池本体5の出力電圧も回復しない。このような動作によれば、カソード触媒層44がより確実に再活性化される。

[0086] 本発明による燃料電池運転方法では、さらに、燃料電池1が、実行されるすべての回復運転の累積実施回数を計数し、休止中から通常運転までに実行される回復運転の実施回数を計数する。燃料電池1は、その累積実施回数が記憶装置に記録される上限累積実施回数に達したときに、強制的に燃料電池1の動作を停止し、または、入出力装置を用いて燃料電池1が通常運転を実行することができないことを示すアラームを発生する。燃料電池1は、その実施回数が記憶装置に記録される上限実施回数に達したときに、強制的に燃料電池1の動作を停止し、または、入出力装置を用いて燃料電池1が通常運転を実行することができないことを示すアラームを発生する。そのアラームの発生は、燃料電池1を搭載する電子機器が音源または表示装置を備えているときに、その音源または表示装置を用いて、燃料電池1が通常運転を実行することができないことをユーザに認識可能に出力することが好ましい。

[0087] 図6は、本発明による燃料電池運転方法が実行されている途中に、電圧計7で測定される燃料電池本体5の出力電圧を示している。その出力電圧Vは、休止中から起動運転が開始される時刻 t_0 まで、0Vを示している。出力電圧Vは、起動運転が開始されると上昇して、その後下降し、時間とともに不安定に変化する。出力電圧Vは、その後、その変化が一時的に止まり横ばいになる。燃料電池1は、その横ばいになったときの出力電圧Vが閾値電圧 V_{th} より小さいときに、起動運転から回復運転に切り換える。

[0088] 燃料電池本体5は、回復運転が開始されると酸化剤の供給が停止されて発電が停

止し、出力電圧 V は、回復運転が開始される時刻 t_1 以降に所定の電圧 V_r まで下降する。燃料電池1は、回復運転で出力電圧 V が所定の電圧 V_r より小さくなる時刻 t_3 に、再度起動運転を開始する。出力電圧 V は、起動運転が開始されると再度上昇して、その後に下降し、時間とともに不安定に変化する。出力電圧 V は、その変化が一時的に止まり横ばいになる。燃料電池1は、その横ばいになったときの出力電圧 V が閾値電圧 V_{th} より小さいときに、起動運転から回復運転に切り換える。燃料電池1は、その横ばいになったときの出力電圧 V が閾値電圧 V_{th} より大きいときに、起動運転から通常運転に切り換える。

[0089] 本発明による燃料電池運転方法では、アノードに供給する燃料を加圧することにより積極的にクロスオーバーを発生させている。このため、燃料電池1は、最後の起動運転で出力電圧 V が閾値電圧 V_{th} 以上に到達しても、その起動運転から直ちに通常発電に切り換えると出力電圧が不安定になる場合がある。このとき、燃料電池1は、起動運転で出力電圧 V が閾値電圧 V_{th} 以上になった後に、さらに所定時間だけ起動運転をもう1回だけ実行することにより、出力電圧が不安定になることを回避することができる。このような起動運転は、出力電圧の安定性を要求する電子機器が外部電気負荷の場合には望ましい。

[0090] 本発明による燃料電池運転方法における出力電圧回復メカニズムは、以下のように考察される。燃料電池本体5を停止している間は、外部電気負荷2も内部電気負荷15も接続していないので、アノード38とカソード39との間は開回路状態になる。電極反応(3)によりアノード38で生成した電子はカソード39に移動せず、一方酸化剤流路36には停止直後の酸化剤が残留しているので、カソードの電位は上昇し、カソード触媒層44を構成する触媒が酸化物等に変質する酸化電位を超える。この状態が維持されると、カソード触媒層44を構成する触媒は表面から順次変質する。燃料電池1の運転開始直後に実行する起動運転により、アノード38からカソード39に電子が移動するので、カソードの電位が下がり、酸素原子または分子と水素イオンと電子とから水を生成する反応場がカソード触媒層44の表面に形成される。反応場が形成されても酸素を供給していると、電極反応(4)の反応が進むので、カソード触媒層44の表面の低活性領域の回復はほとんど進行しない。負荷を内部電気負荷15に切

り換え過電流が流れる状態にして酸素の供給を断つことで、その低活性領域を構成する酸素が反応し得る電位まで下がり(時刻 t_2 でこの状態に達していると推察される。)、低活性領域の酸素の消費が進む。さらに、液体燃料中の有機溶剤成分のクロスオーバーさせることで、カソードにおいてもアノードと同じ反応、すなわち電極反応(3)が起きようになり、生成した水素イオンおよび電子とその低活性領域との反応が加速される。また、以上の結果、カソード触媒層44の表面の低活性領域の回復を迅速かつ確実に行うことができる。したがって、起動運転と回復運転とを逐次実施することがその低活性領域の回復には重要である。

[0091] 本発明による燃料電池の実施の他の形態は、既述の実施の形態における燃料供給装置3が他の燃料供給装置に置換され、流路抵抗6が削除されている。その燃料供給装置51は、図7に示されているように、燃料供給装置51は、第1燃料タンク52と第2燃料タンク53とバルブ54とポンプ55とを備えている。第1燃料タンク52は、メタノール水溶液を貯留している。そのメタノール水溶液の濃度は、通常運転で燃料電池本体5に供給されることに適した濃度である。第2燃料タンク53は、メタノール水溶液を貯留している。そのメタノール水溶液の濃度は、第1燃料タンク52に貯留されるメタノール水溶液の濃度をより大きい。

[0092] バルブ54は、制御装置2に情報伝達可能に接続され、制御装置2に制御されて第1燃料タンク52または第2燃料タンク53の一方をポンプ55に接続する。ポンプ55は、制御装置2に情報伝達可能に接続され、制御装置2に制御されてバルブ54を通過するメタノール水溶液を加圧して燃料電池本体5に供給する。

[0093] 本発明による燃料電池運転方法の実施の他の形態は、このような燃料供給装置51が適用される燃料電池1により実行され、既述の実施の形態における燃料電池運転方法で液体燃料を燃料電池本体5に供給する動作が他の動作に置換されている。すなわち、燃料電池1は、休止状態から起動して電力を生成するときに、まず、起動運転を実行する。このとき、燃料電池1は、燃料電池本体5が低抵抗の内部電気負荷15のみに接続するように負荷切換スイッチ14を切り換えて、通常運転と同様の条件で液体燃料と酸化剤とを燃料電池本体5に供給する。このとき、燃料電池1は、酸化剤供給装置4のバルブ22を開き、ポンプ54を動作させて、酸化剤流路36に酸化剤

を流通させる。燃料電池1は、さらに、第1燃料タンク52がポンプ55に接続するように燃料供給装置51のバルブ54を切り換え、燃料供給装置51のポンプ55を動作させて、液体燃料を燃料流路35に流通させる。燃料電池1は、電圧計7を用いて燃料電池本体5の出力電圧を測定する。このとき、燃料電池本体5が開回路状態のときにアノード38で進む還元反応により生じた電子はカソード39に移動し、カソード39の電位は下がる。

[0094] 燃料電池1は、燃料電池本体5の出力電圧Vがほぼ一定値を示すようになったら、そのときの出力電圧Vと閾値電圧 V_{th} とを比較する。燃料電池1は、出力電圧Vが閾値電圧 V_{th} 以下のときに、回復運転を実行する。すなわち、燃料電池1は、燃料電池本体5に内部電気負荷15のみを接続するように負荷切換スイッチ14を切り換える。燃料電池1は、さらに、酸化剤供給装置4のポンプ21を停止し、バルブ22を閉じて、酸化剤を燃料電池本体5に供給することを停止する。燃料電池1は、さらに、第2燃料タンク53がポンプ55に接続するように燃料供給装置51のバルブ54を切り換え、燃料供給装置51のポンプ55を動作させて、高濃度のメタノール水溶液を燃料流路35に流通する。このように高濃度の液体燃料が燃料流路35を流通すると、カソード39にクロスオーバーする有機燃料成分量が増大し、既述の実施の形態における燃料供給装置3を備える燃料電池1と同様の効果が得られる。

[0095] カソード触媒層44に含まれる金属触媒は、休止中に、表面に酸化物もしくは水酸化物が形成され、または、表面に酸素が吸着される。回復運転では、その金属触媒の表面が還元され、金属触媒が再活性化される。

[0096] 燃料電池1は、出力電圧Vが所定の電圧 V_r (たとえば、0.3V)より小さくなると、起動運転を再度実行する。なお、燃料電池1は、出力電圧Vが0Vになったときに、または、出力電圧Vが0V状態を所定時間維持した後に、起動運転を再度実行することもできる。

[0097] 燃料電池1は、出力電圧Vが閾値電圧 V_{th} より大きいときに、通常運転を実行する。通常運転は、燃料電池本体5に外部電気負荷20を接続する常用状態であり、たとえば、外部電気負荷20が電子機器の場合にはその電子機器を使用している状態を示している。すなわち、燃料電池1は、内部電気負荷15に代えて外部電気負荷20を

燃料電池本体5に接続するように負荷切換スイッチ14を切り換え、所定の条件で液体燃料と酸化剤とを燃料電池本体5に供給する。このとき、燃料電池1は、酸化剤供給装置4のバルブ22を開き、ポンプ54を動作させて、酸化剤流路36に酸化剤を流通させる。燃料電池1は、さらに、第1燃料タンク52がポンプ55に接続するように燃料供給装置51のバルブ54を切り換え、燃料供給装置51のポンプ55を動作させて、液体燃料を燃料流路35に流通させる。

[0098] なお、燃料供給装置51は、バルブ54を用いて第1燃料タンク52と第2燃料タンク53とにそれぞれ貯留される複数の液体燃料の混合比を変えて燃料電池本体5に供給することもできる。このとき、第1燃料タンク52は、低濃度の液体燃料(たとえば、水)を貯留し、第2燃料タンク53は、高濃度の液体燃料(たとえば、メタノール)を貯留する。燃料供給装置51は、複数の燃料タンクに貯留された液体燃料をさらに混合する混合タンクを備えることが濃度の均一化を図る点で好ましい。さらに、燃料電池1は、既述の実施の形態における流路抵抗6を備え、回復運転で有機燃料成分濃度の高い液体燃料を加圧して供給する方法を適宜併用することもできる。

[0099] 本実施の形態における燃料電池は、有機燃料成分濃度の高い液体燃料を供給することにより、有機燃料成分のクロスオーバーを積極的に発生させる。電極－電解質接合体34を構成する固体高分子電解質の液体燃料に対する透過性は、液体燃料中の有機燃料成分濃度の増大と共に増大する。本実施の形態ではこの透過特性を利用している。

[0100] その透過特性は、どの固体高分子電解質でも少なからず見られるが、固体高分子電解質の種類に依存する。通常発電時よりもいくらか高い濃度(例えば5～10%高い濃度)の液体燃料を供給すると有機燃料成分の透過量が急激に増大する固体高分子電解質を、電極－電解質接合体34が含んでいると、回復運転時にはクロスオーバーを高め、通常発電時にはクロスオーバーを抑えるという制御が容易になるので好適である。その電解質膜は、エーテル結合を有する芳香族系ポリマーを含む材料から形成されることがクロスオーバーを制御する上で優れている。また、固体高分子電解質以外の物質を電極－電解質接合体34に含有させることで、クロスオーバーの制御性を高めてもよい。これを実現する物質としては、スルホン酸基含有スチレンージ

ビニルベンゼン系ポリマーが例示される。また、アノード38と固体電解質膜37とカソード39とで異なる固体高分子電解質を含有させることで、クロスオーバーの制御性を高めてもよい。

- [0101] 本発明による燃料電池の実施のさらに他の形態は、既述の実施の形態における燃料供給装置3が他の燃料供給装置に置換され、流路抵抗6が削除され、ヒータと温度計とを備えている。その燃料供給装置51は、図8に示されているように、燃料供給装置51は、第1燃料タンク52と第2燃料タンク53とバルブ54とポンプ55とを備えている。第1燃料タンク52は、メタノール水溶液を貯留している。そのメタノール水溶液の濃度は、通常運転で燃料電池本体5に供給されることに適した濃度である。第2燃料タンク53は、メタノール水溶液を貯留している。そのメタノール水溶液の濃度は、第1燃料タンク52に貯留されるメタノール水溶液の濃度をより大きい。
- [0102] バルブ54は、制御装置2に情報伝達可能に接続され、制御装置2に制御されて第1燃料タンク52または第2燃料タンク53の一方をポンプ55に接続する。ポンプ55は、制御装置2に情報伝達可能に接続され、制御装置2に制御されてバルブ54を通過するメタノール水溶液を加圧して燃料電池本体5に供給する。
- [0103] そのヒータ60は、燃料電池本体5の固体電解質膜37の近傍に配置され、情報伝達可能に制御装置2に接続されている。ヒータ60は、制御装置2により制御されて固体電解質膜37を加熱する。なお、ヒータ60は、燃料電池本体5に液体燃料を供給する配管に配置されることもできる。このとき、ヒータ60は、燃料電池本体5に供給される直前の液体燃料を加熱することにより、固体電解質膜37を加熱する。
- [0104] その温度計61は、燃料電池本体5の燃料流路35内のアノード38表面に配置され、または、酸化剤流路36内のカソード表面に配置されている。温度計61は、さらに、電線62を介して情報伝達可能に制御装置2に接続されている。温度計61は、固体電解質膜37の温度を測定し、その温度を制御装置2に出力する。なお、温度計61は、固体電解質膜37の近傍以外の固体電解質膜37の温度と相関性の高い温度が測定可能な位置に配置されることもでき、たとえば、燃料流路35に配置されることもできる。制御装置2は、温度計61が何らかの事情で取り付けられないときに、高周波センサを用いて高周波の応答を測定するなどの手法で固体電解質膜37のプロトン

伝導性をモニターし、その測定結果から温度を推定することもできる。

[0105] 図9は、本発明による燃料電池運転方法の実施のさらに他の形態を示している。その燃料電池運転方法は、ヒータ60が適用される本実施の形態における燃料電池1により実行される。燃料電池1は、休止状態から起動して電力を生成するときに、まず、起動運転を実行する(ステップS11)。このとき、燃料電池1は、燃料電池本体5が低抵抗の内部電気負荷15のみに接続するように負荷切換スイッチ14を切り換えて、通常運転と同様の条件で液体燃料と酸化剤とを燃料電池本体5に供給する。このとき、燃料電池1は、酸化剤供給装置4のバルブ22を開き、ポンプ54を動作させて、酸化剤流路36に酸化剤を流通させる。燃料電池1は、さらに、第1燃料タンク52がポンプ55に接続するように燃料供給装置51のバルブ54を切り換え、燃料供給装置51のポンプ55を動作させて、液体燃料を燃料流路35に流通させる。燃料電池1は、電圧計7を用いて燃料電池本体5の出力電圧を測定し、温度計61を用いて固体電解質膜37の温度を測定する。このとき、燃料電池本体5の停止中にアノード38で進む還元反応により生じた電子はカソード39に移動し、カソード39の電位は下がる。

[0106] 燃料電池1は、燃料電池本体5の出力電圧Vがほぼ一定値を示すようになったら、そのときの出力電圧Vと閾値電圧V_{th}とを比較する。燃料電池1は、出力電圧Vが閾値電圧V_{th}以下であり(ステップS12、NO)、かつ、固体電解質膜37の温度T_cが回復運転温度T_r未満のときに(ステップS13、NO)、昇温運転を開始する(ステップS14)。ここで、回復運転温度T_rは、燃料電池本体5の通常発電時の上限温度T_hとMEAの限界温度T_uとを用いて、次式:

$$T_h + 5 \leq T_r \leq T_u - 5$$

により表現される条件を満たす値に設定される。なお、回復運転温度T_rは、次式:

$$T_h + 10 \leq T_r \leq T_u - 10$$

により表現される条件を満たすように設定されることがさらに望ましい。たとえば、携帯用電子機器に搭載する燃料電池装置においては、上限温度T_hが40℃～60℃、限界温度T_uが60℃～80℃である。燃料電池1は、昇温運転で、ヒータ60を用いて固体電解質膜37を回復運転温度T_rになるまで加熱する。

[0107] 燃料電池1は、出力電圧Vが閾値電圧V_{th}以下であり(ステップS12、NO)、かつ、

固体電解質膜37の温度 T_c が回復運転温度 T_r より大きいときに(ステップS13、YES)、または、昇温運転の後に、回復運転を実行する(ステップS15)。すなわち、燃料電池1は、燃料電池本体5に内部電気負荷15のみを接続するように負荷切換スイッチ14を切り換える。燃料電池1は、さらに、酸化剤供給装置4のポンプ21を停止し、バルブ22を閉じて、酸化剤を燃料電池本体5に供給することを停止する。燃料電池1は、さらに、第2燃料タンク53がポンプ55に接続するように燃料供給装置51のバルブ54を切り換え、燃料供給装置51のポンプ55を動作させて、高濃度のメタノール水溶液を燃料流路35に流通する。

- [0108] なお、燃料電池1は、既述の実施の形態における流路抵抗6を備え、回復運転で有機燃料成分の濃度が高い液体燃料を加圧して供給する方法を適宜併用することもできる。
- [0109] カソード触媒層44に含まれる金属触媒は、休止中に、表面に酸化物もしくは水酸化物が形成され、または、表面に酸素が吸着される。回復運転では、その金属触媒の表面が還元され、金属触媒が再活性化される。
- [0110] 燃料電池1は、出力電圧 V が所定の電圧 V_r (たとえば、0.3V)より小さくなると、起動運転を再度実行する(ステップS11)。なお、燃料電池1は、出力電圧 V が0Vになったときに、または、出力電圧 V が0V状態を所定時間維持した後に、起動運転を再度実行することもできる。
- [0111] 燃料電池1は、出力電圧 V が閾値電圧 V_{th} より大きく(ステップS12、YES)、かつ、固体電解質膜37の温度 T_c が燃料電池本体5の通常発電時の上限温度 T_h より大きいときに(ステップS16、NO)、起動運転を再度実行する(ステップS11)。
- [0112] 燃料電池1は、出力電圧 V が閾値電圧 V_{th} より大きく(ステップS12、YES)、かつ、固体電解質膜37の温度 T_c が燃料電池本体5の通常発電時の上限温度 T_h より小さいときに(ステップS16、YES)、通常運転を実行する(ステップS17)。通常運転は、燃料電池本体5に外部電気負荷20を接続する常用状態であり、たとえば、外部電気負荷20が電子機器の場合にはその電子機器を使用している状態を示している。すなわち、燃料電池1は、内部電気負荷15に代えて外部電気負荷20を燃料電池本体5に接続するように負荷切換スイッチ14を切り換え、所定の条件で液体燃料と酸化剤

とを燃料電池本体5に供給する。このとき、燃料電池1は、酸化剤供給装置4のバルブ22を開き、ポンプ54を動作させて、酸化剤流路36に酸化剤を流通させる。燃料電池1は、さらに、第1燃料タンク52がポンプ55に接続するように燃料供給装置51のバルブ54を切り換え、燃料供給装置51のポンプ55を動作させて、液体燃料を燃料流路35に流通させる。

[0113] 本実施の形態では、固体電解質膜37の温度を通常発電時よりも高めることにより、電解質膜の有機燃料成分透過性高め、有機燃料成分のクロスオーバーを積極的に発生させる。固体電解質膜37の温度を高めると、有機燃料成分の電解質膜内の拡散速度が増大するので、有機燃料成分のクロスオーバーを積極的に発生させることができる。さらに、温度に応じて有機燃料成分の透過性が増大する物質を固体電解質膜37が含んでいると、加温によるクロスオーバーが促進される。特に、通常発電時よりも若干高い温度(例えば5～10℃高い温度)になると有機燃料成分の透過性が急激に増大する物質を固体電解質膜37が含んでいると、回復運転時にはクロスオーバーを発生させ、通常発電時にはクロスオーバーを抑えるという制御が容易になるので好適である。電解質膜は、芳香族系ポリマーを含む材料から形成されることがクロスオーバーを制御する上で優れている。

[0114] なお、燃料電池は、昇温運転のときに、ヒータ60を用いずに固体電解質膜37を加熱することもできる。このとき、燃料電池は、有機燃料成分濃度の高い燃料を燃料電池本体5に供給することで多くの反応熱を発生させ、その反応熱で固体電解質膜37を加熱する。このような反応熱を利用する加熱方法は、燃料電池に加熱手段を備える必要がなく好適である。

[0115] 図10は、図9の動作が実行されるときに温度計61で測定されるMEA表面温度 T_c の変化を実線で示している。起動運転では、低抵抗の内部電気負荷15を接続した状態がアノード38とカソード39とが短絡された状態となるので、過電流が流れ、外部電気負荷20を接続したときよりも反応熱が大きくなる。このため、MEA表面温度 T_c は、初回の起動運転が開始される時刻 t_{11} から初回の昇温運転が開始される時刻 t_{12} まで迅速に上昇する。その昇温運転は、有機燃料成分濃度の高い燃料を燃料電池本体5に供給することで固体電解質膜37を加熱する運転である。昇温運転では、

高濃度燃料を供給する点を除くと起動運転と同じ条件で運転するので、起動運転よりも大きな反応熱が発生する。このため、MEA表面温度 T_c は、時刻 t_{12} から初回の回復運転が開始される時刻 t_{13} まで上昇する。

[0116] 回復運転時には、酸化剤を供給しないので、燃料流通による燃料電池本体5からの放熱が反応熱を上回る。このため、MEA表面温度 T_c は、やや下がる。起動運転から昇温運転に切り換わると、起動運転時よりも温度上昇率が大きくなる。このため、MEA表面温度 T_c は、やや下がる。2回目の起動運転に切り換えると、再度反応熱が大きくなる。このため、MEA表面温度 T_c は、2回目の起動運転が開始される時刻 t_{21} から再び上昇する。

[0117] 出力電圧 V が閾値電圧 V_{th} 以上にならないで、温度 T_c が回復運転温度 T_r 未満に下がっているときには、2回目の昇温運転が実行される。このため、MEA表面温度 T_c は、2回目の昇温運転が開始される時刻 t_{22} からも上昇する。MEA表面温度 T_c は、さらに、2回目の回復運転が開始される時刻 t_{23} から3回目の起動運転が開始される時刻 t_{31} まで下降する。時刻 t_{31} 以降に出力電圧 V が閾値電圧 V_{th} 以上であり、かつ温度 T_c が上限温度 T_h 以下であるときに、通常運転が実行される。

[0118] 本実施の形態では、上限温度 T_h 以上の温度にMEAを昇温し、積極的にクロスオーバーを発生させているため、最後の起動運転で出力電圧 V が閾値電圧 V_{th} 以上であり、かつ温度 T_c が上限温度 T_h 以下であっても、直ちに通常発電に切り換えると出力電圧が不安定になる場合がある。これを回避するために、最後の起動運転は、出力電圧 V が閾値電圧 V_{th} 以上でかつ温度 T_c が上限温度 T_h 以下になった後さらに所定時間、当該運転を続けてもよい。こうすることは、出力電圧の安定性を要求する電子機器が外部電気負荷の場合には望ましい。

[0119] 通常運転への切り換え直後は、燃料流路35に高濃度燃料が残留しているので、MEA表面温度 T_c は一旦上るがやがて徐々に下がる。最終的には、燃料および酸化剤の流通による燃料電池本体5からの放熱と反応熱とがバランスし、温度 T_c は上限温度 T_h よりも低い温度でほぼ安定する。なお、起動運転において内部電気負荷15に代え外部電気負荷20を接続しても起動運転および昇温運転としての機能は果たし得る。しかしながら、MEAの昇温に要する時間を短縮し短時間に出力電圧を回復

させるためには、起動運転および昇温運転時には内部電気負荷15を接続する方が好ましい。

[0120] 図10は、さらに、起動運転から直接通常運転を実行する比較例1のMEA表面温度 T_c の変化を点線で示し、運転開始と同時に通常発電を実行する比較例2のMEA表面温度 T_c の変化を一点鎖線で示している。比較例1では、MEA表面温度 T_c は、初回の起動運転が開始される時刻 t_{11} から通常運転が開始される時刻 t_{13} まで上昇し、時刻 t_{13} 以降に燃料および酸化剤の流通による燃料電池本体5からの放熱と反応熱とがバランスしたところでほぼ安定する。比較例2では、運転開始と同時に外部電気負荷20を接続するので、徐々に温度が上昇し、燃料および酸化剤の流通による燃料電池本体5からの放熱と反応熱とがバランスしたところでほぼ安定する。

[0121] 図11は、図9の動作が実行されるときに電圧計7で測定される燃料電池本体5の出力電圧を示している。出力電圧 V は、時刻 t_{11} からしばらくの間は、温度上昇と共に上昇し、閾値電圧 V_{th} に達する前に飽和する。燃料電池は、温度 T_c が回復運転温度 T_r に満たないときに、時刻 t_{12} で昇温運転に切り換える。出力電圧 V は、温度 T_c が上限温度 T_h に到達するあたりから、有機燃料成分のクロスオーバー急に増大するために、低下し始める。燃料電池は、温度 T_c が回復運転温度 T_r に到達すると回復運転に切り換える。このため、出力電圧は、時刻 t_{13} から急激に下降する。出力電圧 V は、回復運転を続けると、やがてほぼ0Vになるが、燃料電池は、0.1Vになった時刻 t_{21} で2回目の起動運転を実行する。このため、出力電圧 V は、時刻 t_{21} から上昇する。

[0122] 本発明による燃料電池の実施のさらに他の形態は、既述の実施の形態における燃料供給装置3が他の燃料供給装置に置換されている。その燃料供給装置は、互いに燃料の濃度が異なる複数(3種類以上)の液体燃料を燃料電池本体5に供給することができる。

[0123] このとき、その燃料供給装置は、その複数の液体燃料をそれぞれ貯留する複数のタンクと切換バルブとを備えている。その切換バルブは、制御装置2に制御されて、その複数のタンクのうちの1つを燃料電池本体5の燃料流路35に接続する。または、その燃料供給装置は、低濃度の液体燃料(たとえば、水)を貯留する低濃度液体燃

料タンクと、高濃度の液体燃料(たとえば、メタノール)を貯留する高濃度液体燃料タンクと、混合バルブとを備えている。その混合バルブは、制御装置2に制御されて、その低濃度液体燃料タンクとその高濃度液体燃料タンクとにそれぞれ貯留される2つの液体燃料の混合比を変えて燃料電池本体5に供給する。

[0124] 本発明による燃料電池運転方法の実施のさらに他の形態は、このような燃料供給装置を備える燃料電池により実行され、既述の実施の形態における燃料電池運転方法の回復運転が他の回復運転に置換されている。既述の実施の形態における回復運転は、繰り返し実行されたときに、それぞれ、同じ濃度・圧力で液体燃料を燃料電池本体5に供給する。本実施の形態における回復処理は、繰り返し実行されるときに、最初に燃料電池本体5の負担が小さくなるように実行し、次にその負担が前回に実行された回復処理より大きくなるように実行する。

[0125] すなわち、その燃料電池は、休止状態の後に実行された回復運転の回数を計数し、回復運転のときにその回数が大きいくほど燃料の濃度が大きくなるように液体燃料を燃料電池本体5に供給する。なお、その燃料電池は、回復運転のときにその回数が大きいくほど圧力が大きくなるように液体燃料を燃料電池本体5に供給することもできる。さらに、その燃料電池は、回復運転のときにその回数が大きいくほど燃料の濃度と圧力とが大きくなるように液体燃料を燃料電池本体5に供給する。

[0126] このような動作によれば、MEAの負担を軽減することができる。

[0127] (実施例1)

実施例1におけるMEAは、アノードにカーボンペーパーにカーボン担持Ru-Pt触媒と「Nafion」との混合物を塗布したものをを用い、カソードにカーボンペーパーにカーボン担持Pt触媒と「Nafion」との混合物を塗布したものをを用いた。実施例1におけるMEAは、これらの電極でプロトン伝導体である「Nafion膜」を挟みホットプレスして作製される。そのMEAを組み込んだ燃料電池セルを作製し、アノード側流路に10 wt. %のメタノール水溶液を、カソード側流路に空気を供給しその燃料電池セルを発電させた。それぞれの供給量は最大発電量に必要な量の2倍および10倍とした。なお、以下発電時は燃料供給を同じ条件とした。)その後すべてのバルブを閉じ、アノード側にメタノール水溶液が満たされた状態で燃料電池セルを一昼夜休止保管した

。保管後燃料電池セルの状態を観察したところ、アノード側には燃料が満たされており、またカソード表面には水滴が多数付着していた。引き続きすべてのバルブを開けそのと同じ条件で燃料電池セルを発電させたが、前日より出力が低下していた。すなわち、アノードをメタノール水溶液で満たしていても、また電極や電解質膜が湿潤状態にあっても、休止保管すると燃料電池セルの出力は低下することがわかった。この後、本発明による回復処理を行った。具体的には、その発電後、開回路状態で空気の供給を2分間停止させた。このとき開回路電圧は0.2Vまで低下した。その回復処理の後、空気を供給して再び燃料電池セルを発電させたところ、出力は前日と同程度の値にまで回復した。比較例として上記と同様にして一昼夜休止保管した燃料電池セルにおいて、その保管後空気の供給を停止してメタノール水溶液のみを先に20分間供給した後、カソードに空気を供給し発電を行ったが、出力は低下したままであった。

- [0128] 図12は、その燃料電池における処理の時間経過の一例を示している。ここで使用された燃料電池には、時間監視ユニットが追加されている。また使用されたMEAは、実施例1と同様に形成されている。さらに本実施例における燃料電池は、一定時間発電した後、燃料電池本体のアノード側に水を満たし、さらに酸化剤供給制御ユニットを使ってカソード側の空気を遮断した上で、一昼夜保管したものである。その燃料電池は、(1)において無負荷の状態でメタノール水溶液燃料と空気の供給が開始され、(2)において本発明の中心となる回復処理が開始された。具体的には、酸化剤供給装置によりカソードへの空気を遮断した後に、内部負荷により燃料電池本体の電圧が0.3V以下に保持し負荷運転を行った。但し、最大電流は、内部負荷の容量により制限されている。また、外部負荷には電力を供給していない。その燃料電池は、電圧計により燃料電池本体の電圧が0.1Vに到達したのが確認された後に((3))、その時間監視ユニットにより経過時間のカウントが開始される。制御装置2に予め記憶された時間が経過した後((4))、内部負荷8による負荷運転が停止され、さらに酸化剤供給装置によりカソードへの空気の供給が再開された。最後に電圧監視ユニットにより開放電圧の安定が確認された後、負荷制御ユニットにより外部電気負荷への電力供給が開始された((5))。

[0129] 図13は、図12のようにして処理が行われた燃料電池の出力特性を示している。その出力特性は、休止保管後の出力特性は保管前の出力とほぼ一致していることを示し、本発明による燃料電池運転方法が燃料電池の出力特性が劣化することを防止することを示している。

請求の範囲

- [1] 燃料と酸化剤とを化学反応させて電力を生成する燃料電池本体と、
燃料供給装置と、
を具備し、
前記燃料供給装置は、
前記電力を外部の負荷に供給する通常運転のときに前記燃料を含有する液体燃料を前記燃料電池本体に供給し、
前記燃料電池本体が負荷に接続されていない休止状態の後に実行される回復運転のときに前記燃料電池本体が備える電極が還元するように前記液体燃料を前記燃料電池本体に供給する
燃料電池。
- [2] 請求の範囲1に記載された燃料電池であって、
前記燃料供給装置は、前記通常運転のときに前記液体燃料を通常圧力で前記燃料電池本体に供給し、前記回復運転のときに前記回復液体燃料を前記通常圧力より大きい回復圧力で前記燃料電池本体に供給する
燃料電池。
- [3] 請求の範囲2に記載された燃料電池であって、
更に、
前記通常運転のときに前記液体燃料を前記燃料電池本体から排出し、前記回復運転のときに前記液体燃料が前記燃料電池本体から排出されないように力を作用する流路抵抗、
を具備する
燃料電池。
- [4] 請求の範囲1乃至3のいずれかに記載された燃料電池であって、
前記液体燃料は、

通常液体燃料と、
前記燃料の濃度が前記通常液体燃料より大きい回復液体燃料と、
を含み、
前記燃料供給装置は、前記通常運転のときに前記通常液体燃料を前記燃料電池本体に供給し、前記回復運転のときに前記回復液体燃料を前記燃料電池本体に供給する燃料電池。

- [5] 請求の範囲4に記載された燃料電池であって、
前記燃料供給装置は、
前記通常液体燃料を貯留する通常タンクと、
前記回復液体燃料を貯留する回復タンクと、
前記通常タンクまたは前記回復タンクの一方を前記燃料電池本体に接続するバルブと、
を有している
燃料電池。

- [6] 請求の範囲4に記載された燃料電池であって、
前記燃料供給装置は、
低濃度液体燃料を貯留する低濃度液体燃料タンクと、
前記燃料の濃度が前記低濃度液体燃料より大きい高濃度液体燃料を貯留する高濃度液体燃料タンクと、
前記通常液体燃料または前記回復液体燃料の一方を前記低濃度液体燃料と前記高濃度液体燃料とを混合して生成するバルブと、
を有する
燃料電池。

- [7] 請求の範囲1乃至6のいずれかに記載された燃料電池であって、
更に、
前記通常運転のときに前記酸化剤を含有する酸化剤ガスを前記燃料電池本体に供給し、前記回復運転のときに前記酸化剤ガスの供給を前記通常運転のときより低

減する酸化剤供給装置
を具備する燃料電池。

- [8] 請求の範囲1乃至7のいずれかに記載された燃料電池であって、
更に、
前記燃料電池本体が備える電解質膜の温度を測定する温度計、
を具備し、
前記回復運転は、前記温度が所定の温度より大きいときに実行される
燃料電池。

- [9] 請求の範囲8に記載された燃料電池であって、
更に、
前記温度が前記所定の温度より大きいときに前記電解質膜を加熱するヒータ、
を具備する
燃料電池。

- [10] 請求の範囲1乃至9のいずれかに記載された燃料電池であって、
更に、
前記回復運転のときに前記電力を消費する内部負荷
を具備する
燃料電池。

- [11] 請求の範囲1乃至10のいずれかに記載された燃料電池であって、
更に、
前記回復運転のときに前記外部負荷に電力を供給する補助電源
を具備する
燃料電池。

- [12] 請求の範囲2又は3に記載された燃料電池であって、
更に、
前記休止状態の後に前記回復運転が実行された回数を計数するカウンタ、
を具備し、

前記燃料供給装置は、前記回復運転のときに前記回数が大きいほど前記燃料の濃度が大
きくなるように前記回復液体燃料を前記燃料電池本体に供給する
燃料電池。

- [13] 請求の範囲4乃至6のいずれかに記載された燃料電池であって、
更に、

前記休止状態の後に前記回復運転が実行された回数を計数するカウンタ、
を具備し、

前記燃料供給装置は、前記回復運転のときに前記回数が大きいほど圧力が大きくなるように前記回復液体燃料を前記燃料電池本体に供給する
燃料電池。

- [14] 請求の範囲1乃至13のいずれかに記載された燃料電池と、
前記外部の負荷と、
を具備する
電子機器。

- [15] 燃料を含有する液体燃料と酸化剤とを用いて電力を生成する燃料電池本体を用いて実行される燃料電池運転方法であり、

前記燃料電池本体が負荷に接続されていない休止状態の後で開始される起動運転と、

前記起動運転が実行された後に、前記燃料電池本体が備える電極が還元するように前記

液体燃料を前記燃料電池本体に供給する回復運転と、

前記電力を外部の負荷に供給する通常運転と、
を具備する

燃料電池運転方法。

- [16] 請求の範囲15に記載された燃料電池運転方法であって、

前記液体燃料のうちの前記回復運転のときに前記燃料電池本体に供給される回復
液体燃

料の圧力は、前記液体燃料のうちの前記通常運転のときに前記燃料電池本体に供給される

通常液体燃料の圧力より大きい

燃料電池運転方法。

- [17] 請求の範囲15に記載された燃料電池運転方法であって、
前記液体燃料のうちの前記回復運転のときに前記燃料電池本体に供給される回復液体燃料の前記燃料の濃度は、前記液体燃料のうちの前記通常運転のときに前記燃料電池本体に供給される通常液体燃料の前記燃料の濃度より大きい
燃料電池運転方法。

- [18] 請求の範囲15に記載された燃料電池運転方法であって、
前記液体燃料のうちの前記回復運転のときに前記燃料電池本体に供給される回復液体燃料の前記燃料の濃度は、前記液体燃料のうちの前記通常運転のときに前記燃料電池本体に供給される通常液体燃料の前記燃料の濃度より大きく、
前記回復液体燃料の圧力は、前記通常液体燃料の圧力より大きい
燃料電池運転方法。

- [19] 請求の範囲15乃至18のいずれかに記載された燃料電池運転方法であって、
前記液体燃料のうちの前記起動運転のときに前記燃料電池本体に供給される起動液体燃料の前記燃料の濃度は、前記液体燃料のうちの前記通常運転のときに前記燃料電池本体に供給される通常液体燃料の前記燃料の濃度と概ね等しい
燃料電池運転方法。

- [20] 請求の範囲15乃至19のいずれかに記載された燃料電池運転方法であって、
前記液体燃料のうちの前記起動運転のときに前記燃料電池本体に供給される起動液体燃料の圧力は、前記液体燃料のうちの前記通常運転のときに前記燃料電池本体に供給される通常液体燃料の圧力と概ね等しい
燃料電池運転方法。

- [21] 請求の範囲15乃至20のいずれかに記載された燃料電池運転方法であって、

前記回復運転は、前記起動運転で前記燃料電池本体の出力電圧が閾値電圧より小さいときに実行される
燃料電池運転方法。

- [22] 請求の範囲15乃至21のいずれかに記載された燃料電池運転方法であって、
更に、

前記回復運転で前記燃料電池本体の出力電圧が所定の電圧より小さくなるときに
実行さ
れる他の起動運転、
を具備し、

前記回復運転は、前記他の起動運転で前記出力電圧が前記閾値電圧より小さい
ときに更に実行され、

前記通常運転は、前記他の起動運転で前記出力電圧が前記閾値電圧より大きい
ときに実行される
燃料電池運転方法。

- [23] 請求の範囲15乃至22のいずれかに記載された燃料電池運転方法であって、
前記回復液体燃料の前記燃料の濃度は、前記休止状態の後に前記回復運転が
実行された回数が大きい程大きい
燃料電池運転方法。

- [24] 請求の範囲15乃至23のいずれかに記載された燃料電池の運転方法であって、
前記回復液体燃料の圧力は、前記休止状態の後に前記回復運転が実行された回
数が大きい程大きい
燃料電池運転方法。

- [25] 請求の範囲15乃至24のいずれかに記載された燃料電池運転方法であって、
更に、
前記起動運転で前記燃料電池本体が備える電解質膜の温度が所定温度より低い
ときに実
行される昇温運転、
を具備し、

前記回復運転は、前記温度が前記所定温度より高いときに実行される
燃料電池運転方法。

- [26] 請求の範囲25に記載された燃料電池運転方法であって、
前記昇温運転は、記燃料の濃度が前記起動液体燃料の前記燃料の濃度より大きい前記液体燃料を前記燃料電池本体に供給することにより前記電解質膜を加熱する
燃料電池運転方法。
- [27] 請求の範囲25に記載された燃料電池運転方法であって、
前記燃料電池は、ヒータを備え、
前記昇温運転は、前記ヒータを用いて前記電解質膜を加熱する
燃料電池運転方法。
- [28] 請求の範囲25乃至27のいずれかに記載された燃料電池運転方法であって、
前記通常運転は、前記温度が前記所定温度より高いときに実行される
燃料電池運転方法。
- [29] 請求の範囲15乃至28のいずれかに記載された燃料電池運転方法であって、
前記通常運転は、前記外部負荷に前記電力を供給しないで内部負荷に前記電力を供給する
燃料電池運転方法。
- [30] 請求の範囲15乃至29のいずれかに記載された燃料電池運転方法であって、
前記通常運転は、前記休止状態の後に前記回復運転が所定の回数以上に実行されたときに実行されない
燃料電池運転方法。
- [31] 請求の範囲15乃至29のいずれかに記載された燃料電池運転方法であって、
前記休止状態の後に前記回復運転が所定の回数以上に実行されたときにユーザに認識可能に警告する
燃料電池運転方法。
- [32] 請求の範囲15乃至31のいずれかに記載された燃料電池運転方法であって、

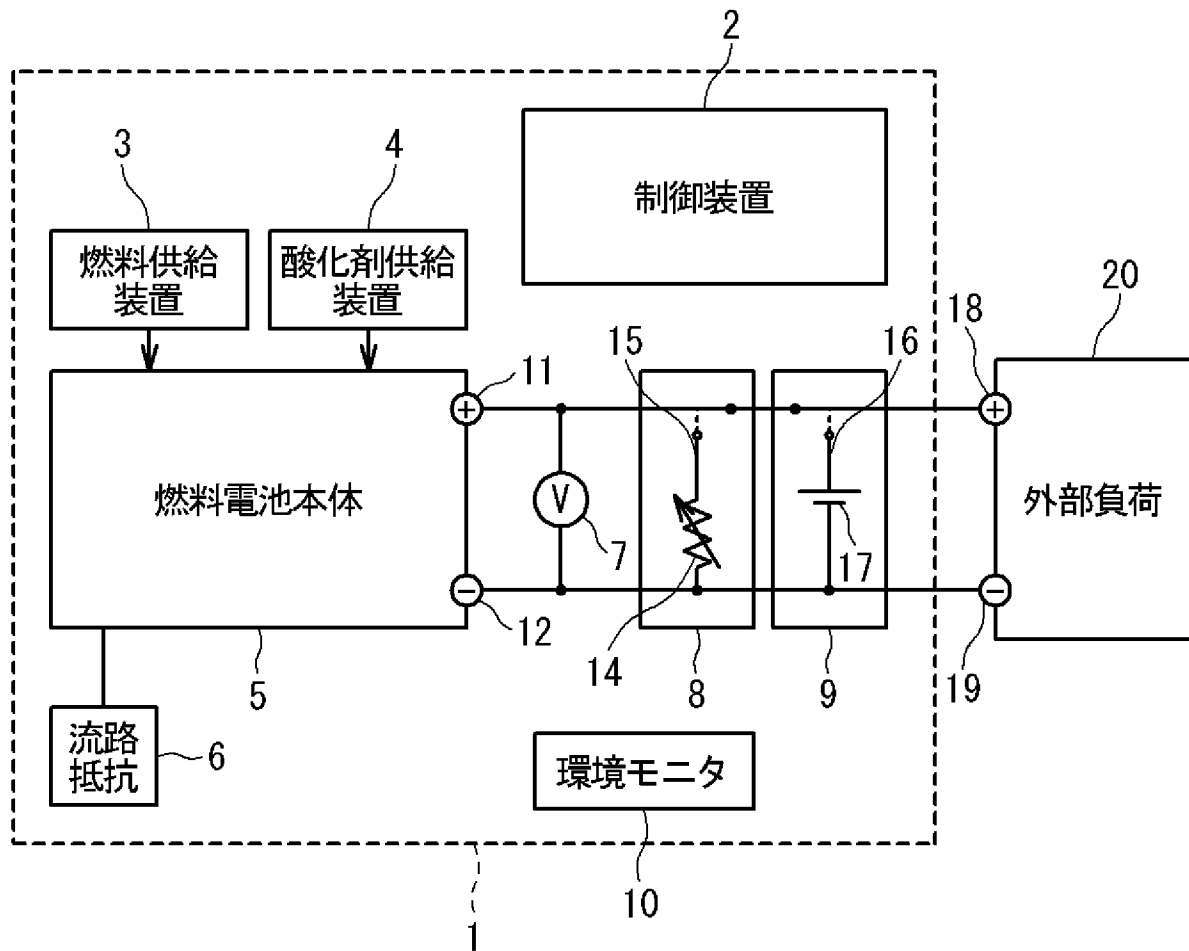
前記通常運転は、前記回復運転が所定の回数以上に実行されたときに実行されない

燃料電池運転方法。

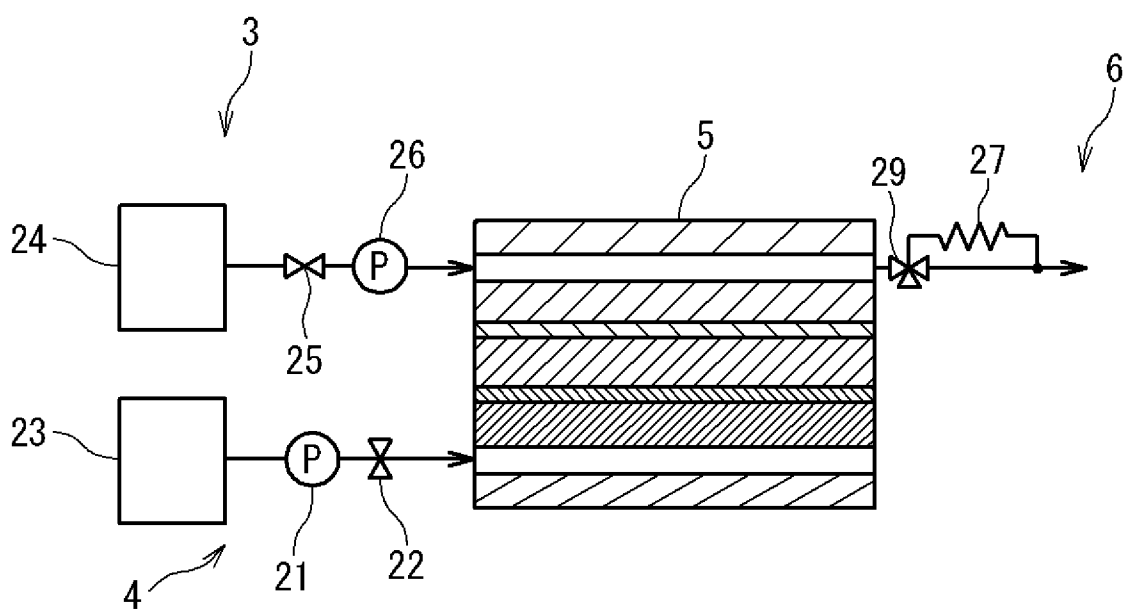
- [33] 請求の範囲15乃至31のいずれかに記載された燃料電池運転方法であって、
前記回復運転が所定の回数以上に実行されたときにユーザに認識可能に警告する

燃料電池運転方法。

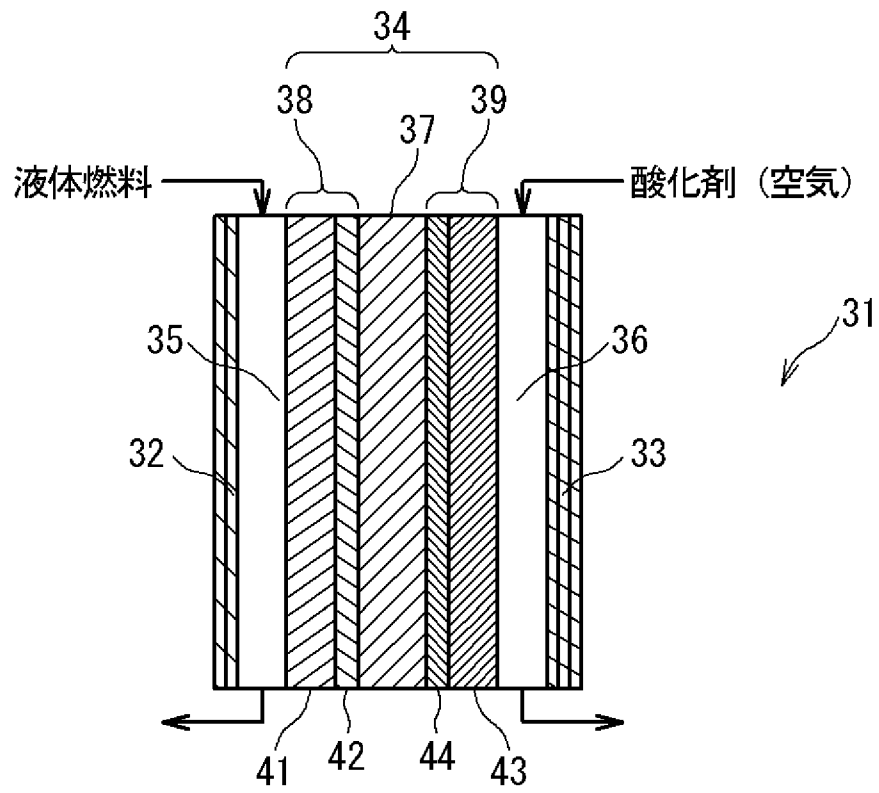
[図1]



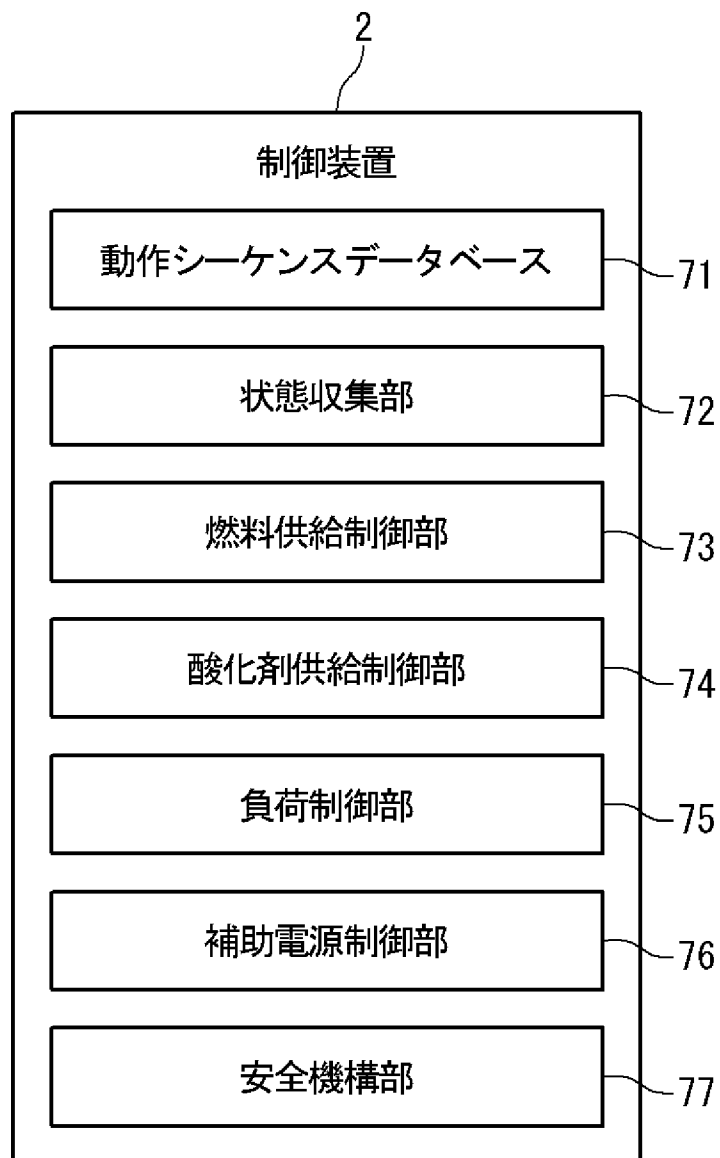
[図2]



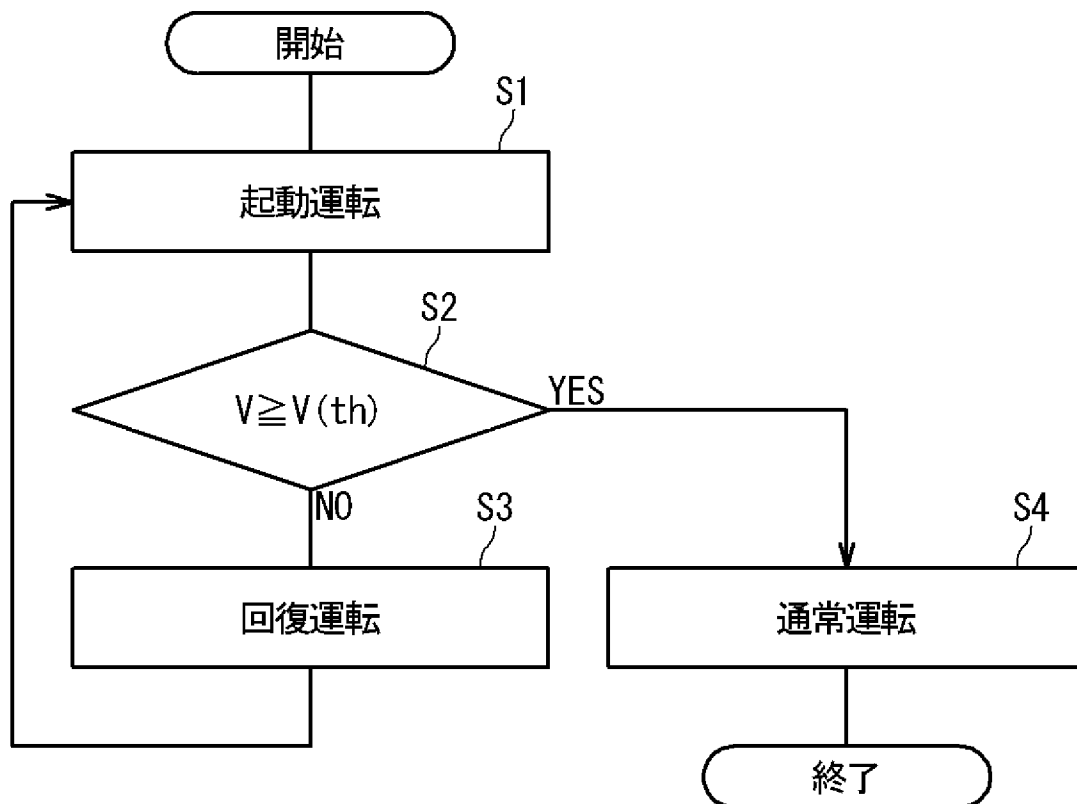
[図3]



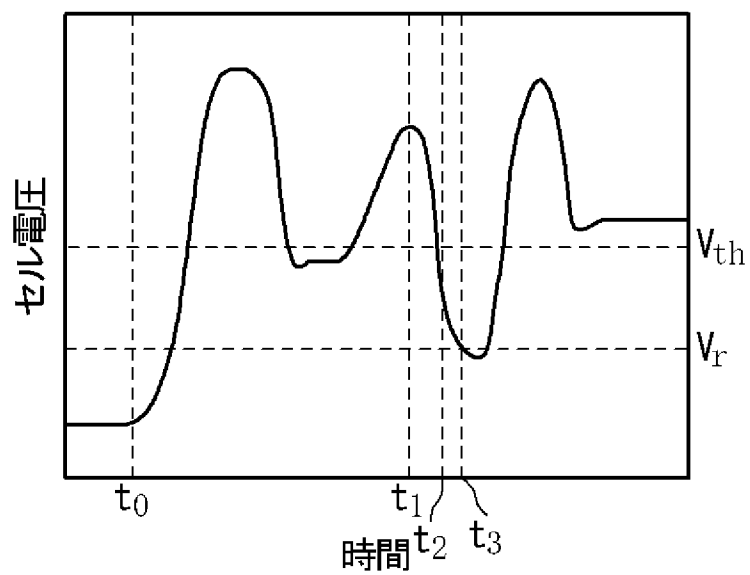
[図4]



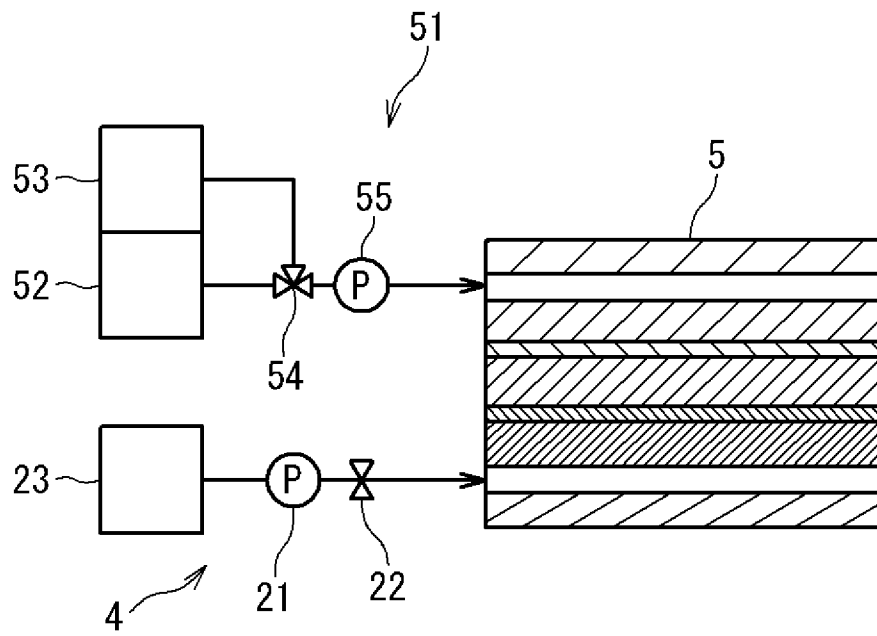
[図5]



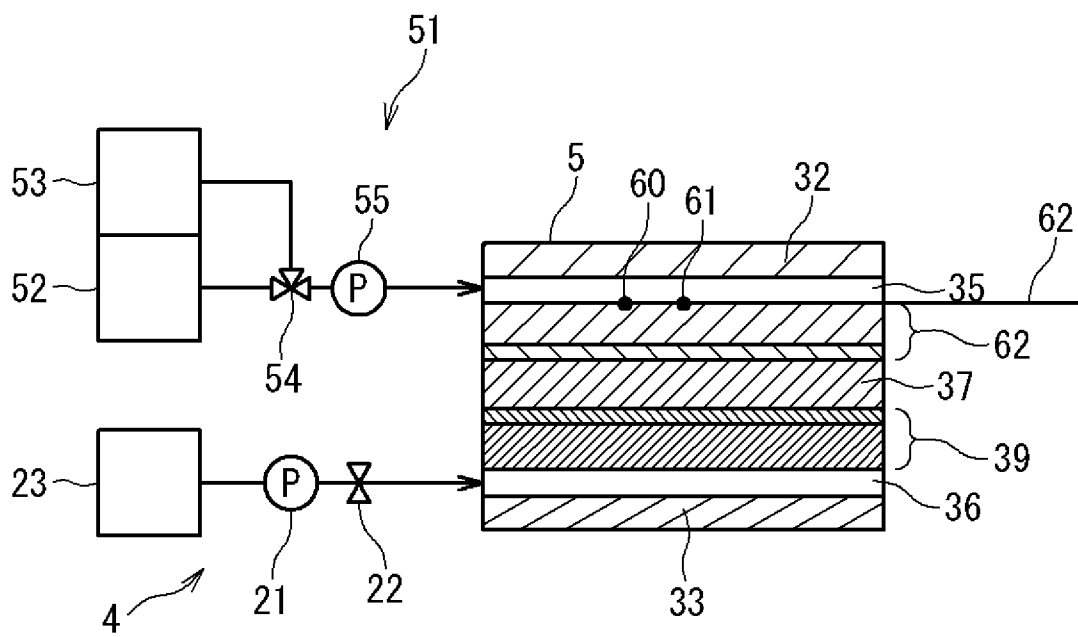
[図6]



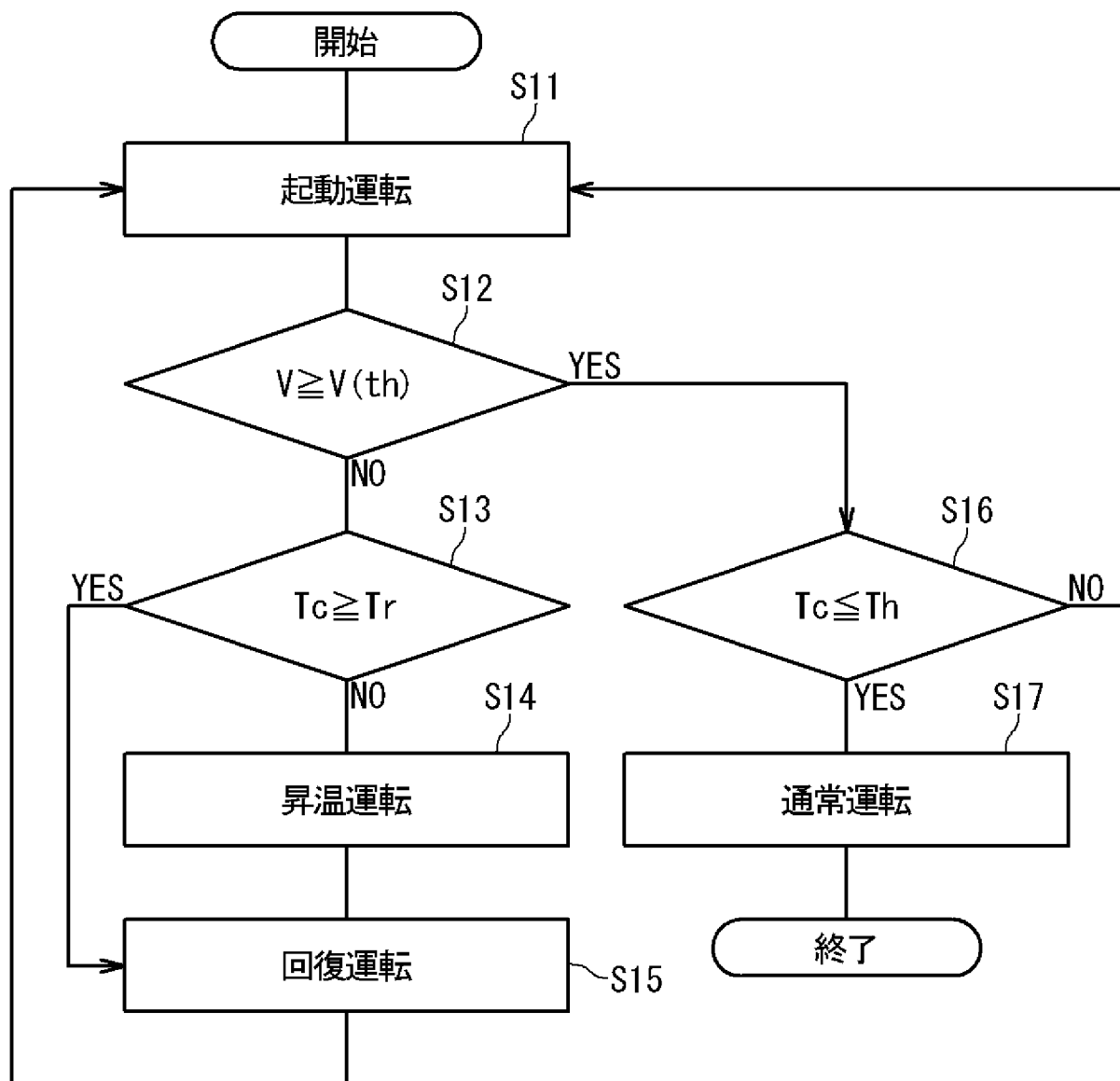
[図7]



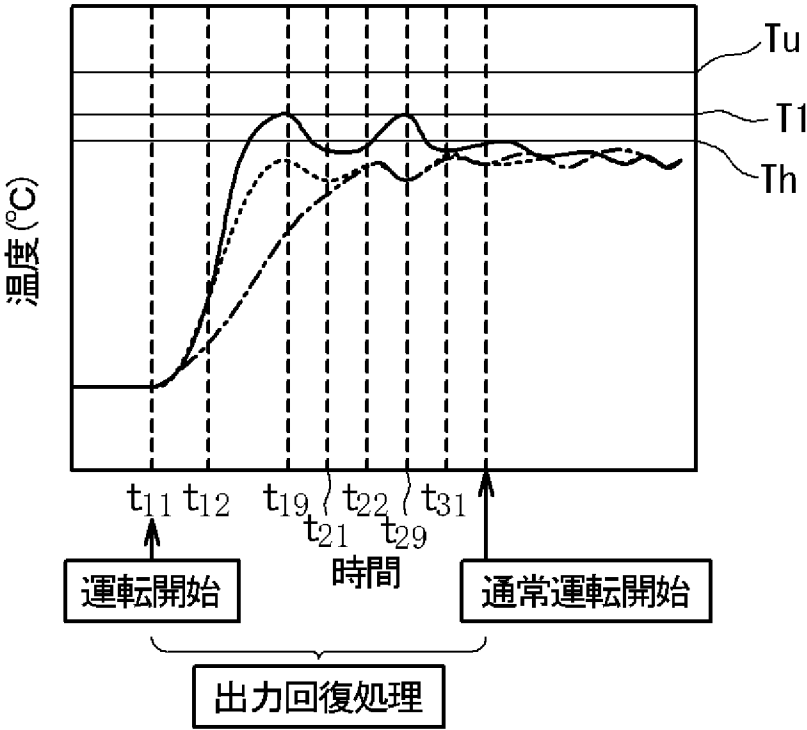
[図8]



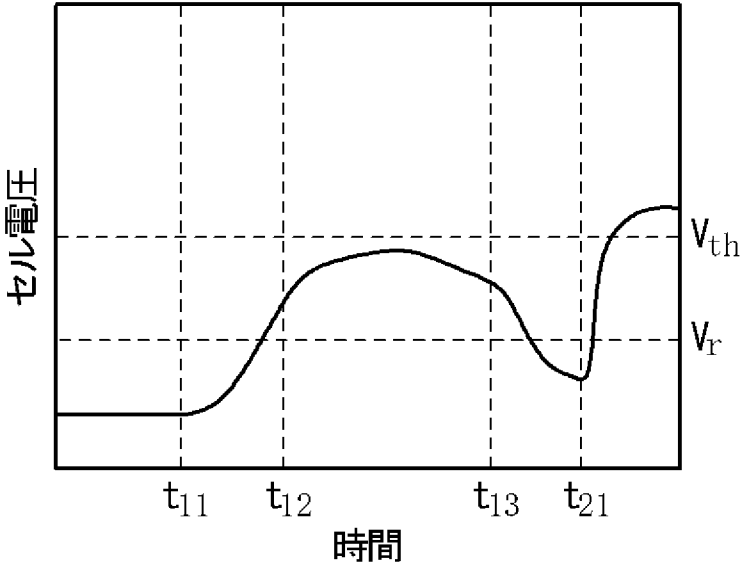
[図9]



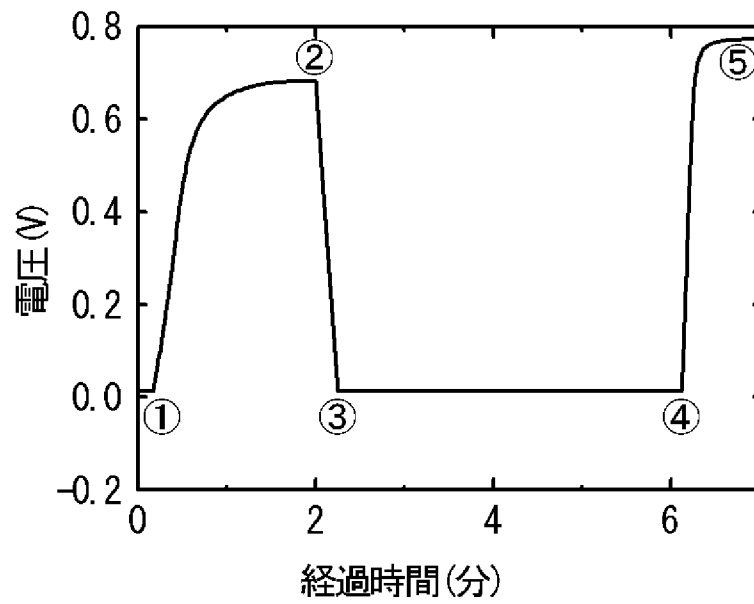
[図10]



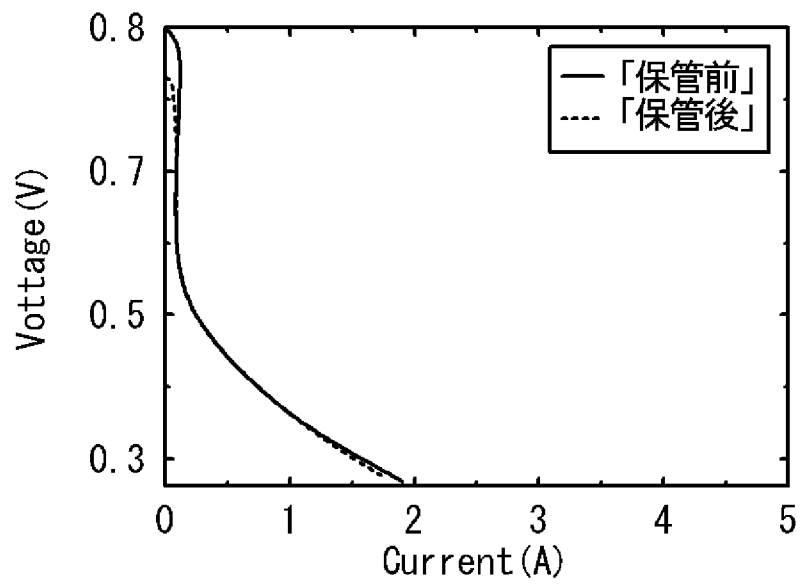
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313991

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)

H01M8/00-8/24

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 1996-2006

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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	JP 2004-55474 A (Yuasa Corp.), 19 February, 2004 (19.02.04), Full text (Family: none)	1, 4-6, 15, 17, 25, 26
E, X E, A	JP 2006-221970 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 August, 2006 (24.08.06), Full text (Family: none)	1-5, 14-20 6-13, 21-33
P, A	JP 2006-4868 A (Sony Corp.), 05 January, 2006 (05.01.06), Full text & WO 2005/124914 A1	1-33



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
12 September, 2006 (12.09.06)

Date of mailing of the international search report
19 September, 2006 (19.09.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313991

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2006-32210 A (Toray Industries, Inc.), 02 February, 2006 (02.02.06), Full text (Family: none)	1-33
A	JP 2004-103531 A (Canon Inc.), 02 April, 2004 (02.04.04), Full text (Family: none)	1-33
A	JP 2005-166572 A (Sony Corp.), 23 June, 2005 (23.06.05), Full text (Family: none)	1-33
A	WO 2004/30134 A1 (GS Yuasa Corp.), 08 April, 2004 (08.04.04), Full text & US 2006/141307 A1 & DE 10393382 T5	1-33

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. H01M8/00-8/24			
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 0 6 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 6 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 6 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 2004-55474 A（株式会社ユアサコーポレーション） 2004.02.19, 全文（ファミリーなし）	1, 4-6, 15, 17, 25, 26	
E, X E, A	JP 2006-221970 A（旭硝子株式会社） 2006.08.24, 全文（ファミリーなし）	1-5, 14-20 6-13, 21-33	
P, A	JP 2006-4868 A（ソニー株式会社） 2006.01.05, 全文 & WO 2005/124914 A1	1-33	
☒ 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 1 2 . 0 9 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 1 9 . 0 9 . 2 0 0 6	
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） 蛭田 敦 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5	4 K 3 2 3 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2006-32210 A (東レ株式会社) 2006.02.02, 全文 (ファミリーなし)	1-33
A	JP 2004-103531 A (キャノン株式会社) 2004.04.02, 全文 (ファミリーなし)	1-33
A	JP 2005-166572 A (ソニー株式会社) 2005.06.23, 全文 (ファミリーなし)	1-33
A	WO 2004/30134 A1 (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2004.04.08, 全文 & US 2006/141307 A1 & DE 10393382 T5	1-33