

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-87741  
(P2009-87741A)

(43) 公開日 平成21年4月23日(2009.4.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/04 (2006.01)	HO 1 M 8/04 Z	5HO26
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 L	5HO27
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/04 L	
	HO 1 M 8/04 N	
	HO 1 M 8/04 P	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-256235 (P2007-256235)  
(22) 出願日 平成19年9月28日 (2007.9.28)

(71) 出願人 000003078  
株式会社東芝  
東京都港区芝浦一丁目1番1号  
(74) 代理人 100058479  
弁理士 鈴江 武彦  
(74) 代理人 100091351  
弁理士 河野 哲  
(74) 代理人 100088683  
弁理士 中村 誠  
(74) 代理人 100108855  
弁理士 蔵田 昌俊  
(74) 代理人 100075672  
弁理士 峰 隆司  
(74) 代理人 100109830  
弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池の劣化検出装置及び燃料電池システム

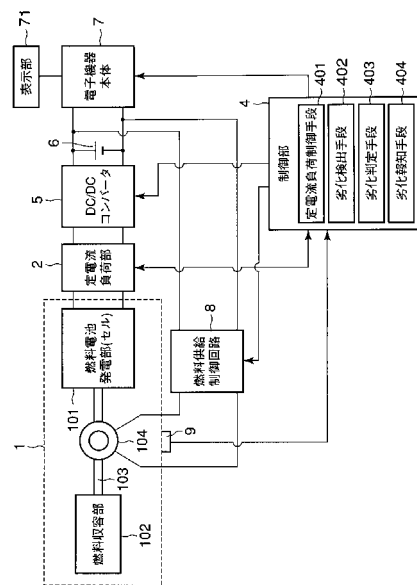
(57) 【要約】

【課題】電池の劣化を検出でき、常に安定して負荷を駆動することができる燃料電池の劣化検出装置及び燃料電池システムを提供する。

【解決手段】一定時間の経過ごとに定電流負荷制御手段401により定電流負荷部2のトランジスタ素子201b、202bを動作し燃料電池発電部101よりaアンペア及び2aアンペアの特定電流を出力させ、劣化検出手段402によりaアンペア及び2aアンペアに応じた出力電圧Va及び出力電圧Vbを求め、これら出力電圧Va、Vbの差電圧dvから出力抵抗Rd<sub>mf</sub>cに相当する傾きR(=dv/dI)を求めるとともに、出力電圧Vaに電圧差dvを加えた(Va+dv)から開放電圧OCVを求め、これら傾きR及び開放電圧OCVについて劣化判定手段403で所定の閾値と比較し、燃料電池発電部101の劣化を判定し劣化検出信号を出力する。

【選択図】図1

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

燃料電池発電部を有する燃料電池本体と、

前記燃料電池発電部に第 1 の電流及び該第 1 の電流の 2 倍の第 2 の電流を出力させる電池出力取得手段と、

前記電池出力取得手段により前記燃料電池発電部に前記第 1 及び第 2 の電流を出力させた状態で、これら第 1 及び第 2 の電流に基づいて求められる出力電圧により前記燃料電池発電部の出力抵抗及び開放電圧の少なくとも一方を検出する劣化検出手段と、

前記劣化検出手段により検出された前記燃料電池発電部の出力抵抗及び開放電圧の少なくとも一方により前記燃料電池発電部の劣化を判定する劣化判定手段と

を具備したことを特徴とする燃料電池の劣化検出装置。

10

## 【請求項 2】

前記劣化検出手段は、前記燃料電池発電部に前記第 1 及び第 2 の電流を出力させた状態で、これら第 1 及び第 2 の電流に応じた出力電圧  $V_a$  及び出力電圧  $V_b$  を求め、これら出力電圧  $V_a$ 、 $V_b$  の差電圧  $d_v$ 、およびこれら第 1 及び第 2 の電流の差電流  $d_I$  から求められる前記燃料電池発電部の出力抵抗に相当する傾き  $R (= d_v / d_I)$  及び前記出力電圧  $V_a$  に電圧差  $d_v$  を加えた  $(V_a + d_v)$  から求められる開放電圧  $OCV$  の少なくとも一方を検出することを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池の劣化検出装置。

## 【請求項 3】

前記劣化判定手段は、前記劣化検出手段で検出される傾き  $R$  及び開放電圧  $OCV$  の少なくとも一方に対して所定の閾値が設定され、前記傾き  $R$  の場合、前記設定された閾値を超えると、前記開放電圧  $OCV$  の場合、前記設定された閾値を下回るとき、前記燃料電池発電部の劣化を判定することを特徴とする請求項 2 記載の燃料電池の劣化検出装置。

20

## 【請求項 4】

燃料電池発電部、液体燃料を収容する燃料収容部及び前記燃料収容部から前記燃料電池発電部への燃料の供給を制御する燃料移送制御手段を有する燃料電池本体と、

前記燃料電池発電部に第 1 の電流及び該第 1 の電流の 2 倍の第 2 の電流を出力させる電池出力取得手段と、

前記電池出力取得手段により前記燃料電池発電部に前記第 1 及び第 2 の電流を出力させた状態で、これら第 1 及び第 2 の電流に基づいて求められる出力電圧により前記燃料電池発電部の出力抵抗及び開放電圧の少なくとも一方を検出する劣化検出手段と、

前記劣化検出手段により検出された前記燃料電池発電部の出力抵抗及び開放電圧の少なくとも一方により前記燃料電池発電部の劣化を判定する劣化判定手段と、を具備し、

前記劣化判定手段の劣化判定に応じて前記燃料移送制御手段による前記燃料電池発電部への燃料の供給量を制御することを特徴とする燃料電池システム。

30

## 【請求項 5】

前記劣化検出手段は、前記燃料電池発電部に前記第 1 及び第 2 の電流を出力させた状態で、これら第 1 及び第 2 の電流に応じた出力電圧  $V_a$  及び出力電圧  $V_b$  を求め、これら出力電圧  $V_a$ 、 $V_b$  の差電圧  $d_v$ 、およびこれら第 1 及び第 2 の電流の差電流  $d_I$  から求められる前記燃料電池発電部の出力抵抗に相当する傾き  $R (= d_v / d_I)$  及び前記出力電圧  $V_a$  に電圧差  $d_v$  を加えた  $(V_a + d_v)$  から求められる開放電圧  $OCV$  の少なくとも一方を検出することを特徴とする請求項 4 記載の燃料電池システム。

40

## 【請求項 6】

前記劣化判定手段は、前記劣化検出手段で検出される傾き  $R$  及び開放電圧  $OCV$  の少なくとも一方に対して所定の閾値が設定され、前記傾き  $R$  の場合、前記設定された閾値を超えると、前記開放電圧  $OCV$  の場合前記設定された閾値を下回るとき、前記燃料電池発電部の劣化を判定し劣化検出信号を出力することを特徴とする請求項 5 記載の燃料電池システム。

## 【請求項 7】

前記劣化判定手段の劣化判定に応じて前記燃料移送制御手段による前記燃料電池発電部へ

50

の燃料の供給量を増加させ前記燃料電池発電部の発電量を制御することを特徴とする請求項 4 記載の燃料電池システム。

【請求項 8】

前記劣化判定手段の劣化判定に応じて前記燃料移送制御手段による前記燃料電池発電部への燃料の供給量を減少させ前記燃料電池発電部の発電量を制御することを特徴とする請求項 4 記載の燃料電池システム。

【請求項 9】

前記燃料供給制御手段は、前記燃料を前記燃料電池発電部に移送するためのポンプ又は前記燃料電池本体への液体燃料の供給を遮断可能にした燃料遮断バルブであることを特徴とする請求項 4 乃至 8 のいずれか一記載の燃料電池システム。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池の劣化を検出する燃料電池の劣化検出装置及び燃料電池システムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

携帯電話機や携帯情報端末 (PDA: Personal Digital Assistants) などの電子機器の小型化は目覚ましいものがあり、これら電子機器の小型化とともに、電源として燃料電池を使用することが試みられている。燃料電池は、燃料と空気を供給するのみで、発電することができ、燃料のみを交換すれば連続して発電できるという利点を有するため、小型化が実現できれば、小型の電子機器の電源として極めて有効である。

20

【0003】

そこで、最近、燃料電池として、直接メタノール型燃料電池 (以下、DMFC; Direct Methanol Fuel Cell と称する。) が注目されている。かかる DMFC は、液体燃料の供給方式によって分類され、気体供給型や液体供給型等のアクティブ方式のものと、燃料収容部内の液体燃料を電池内部で気化させて燃料極に供給する内部気化型等のパッシブ方式のものがあり、これらのうち、パッシブ方式のものは DMFC の小型化に対して特に有利である。

30

【0004】

従来、このようなパッシブ方式の DMFC として、特許文献 1 に開示されるように、例えば燃料極、電解質膜および空気極を有する膜電極接合体 (燃料電池セル) を、樹脂製の箱状容器からなる燃料収容部上に配置した構造のものが考えられている。

【0005】

また、DMFC の燃料電池セルと燃料収容部とを流路を介して接続する構成のものも特許文献 2 ~ 4 に開示されている。これら特許文献 2 ~ 4 は、燃料収容部から供給された液体燃料を燃料電池セルに流路を介して供給することによって、流路の形状や径等に基づいて液体燃料の供給量を調整可能としたもので、特に、特許文献 3 では燃料収容部から流路にポンプで液体燃料を供給している。また、ポンプに代えて、流路に電気浸透流を形成する電界形成手段を用いることも記載されている。さらに特許文献 4 には電気浸透流ポンプを用いて液体燃料等を供給することが記載されている。

40

【特許文献 1】国際公開第 2005 / 112172 号パンフレット

【特許文献 2】特表 2005 - 518646 号公報

【特許文献 3】特開 2006 - 085952 号公報

【特許文献 4】米国特許公開第 2006 / 0029851 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、このような DMFC は、長期間にわたって使用し続けると、例えば電池内部

50

に発生するガスにより電池全体が膨み、アノードやカソードに用いられる集電体部分に剥離が生じることがあり、また、触媒の劣化（被毒）なども生じることがあり、これらが原因で電池出力が急激に低下することがある。

【0007】

このため、この状態のままDMFCを負荷の駆動電源として使い続けると、負荷に供給される電力が不安定となり、負荷を安定して駆動することができなくなるという問題を生じる。

【0008】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、電池劣化を検出でき、常に安定して負荷を駆動することができる燃料電池の劣化検出装置及び燃料電池システムを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

請求項1記載の発明は、燃料電池発電部を有する燃料電池本体と、前記燃料電池発電部に第1の電流及び該第1の電流の2倍の第2の電流を出力させる電池出力取得手段と、前記電池出力取得手段により前記燃料電池発電部に前記第1及び第2の電流を出力させた状態で、これら第1及び第2の電流に基づいて求められる出力電圧により前記燃料電池発電部の出力抵抗及び開放電圧の少なくとも一方を検出する劣化検出手段と、前記劣化検出手段により検出された前記燃料電池発電部の出力抵抗及び開放電圧の少なくとも一方により前記燃料電池発電部の劣化を判定する劣化判定手段とを具備したことを特徴としている。

20

【0010】

請求項2記載の発明は、請求項1記載において、前記劣化検出手段は、前記燃料電池発電部に前記第1及び第2の電流を出力させた状態で、これら第1及び第2の電流に応じた出力電圧 $V_a$ 及び出力電圧 $V_b$ を求め、これら出力電圧 $V_a$ 、 $V_b$ の差電圧 $d_v$ 、およびこれら第1及び第2の電流の差電流 $d_I$ から求められる前記燃料電池発電部の出力抵抗に相当する傾き $R (= d_v / d_I)$ 及び前記出力電圧 $V_a$ に電圧差 $d_v$ を加えた $(V_a + d_v)$ から求められる開放電圧OCVの少なくとも一方を検出することを特徴としている。

【0011】

請求項3記載の発明は、請求項2記載において、前記劣化判定手段は、前記劣化検出手段で検出される傾き $R$ 及び開放電圧OCVの少なくとも一方に対して所定の閾値が設定され、前記傾き $R$ の場合、前記設定された閾値を超えると、開放電圧OCVの場合、前記設定された閾値を下回ると、前記燃料電池発電部の劣化を判定することを特徴としている。

30

【0012】

請求項4記載の発明は、燃料電池発電部、液体燃料を収容する燃料収容部及び前記燃料収容部から前記燃料電池発電部への燃料の供給を制御する燃料移送制御手段を有する燃料電池本体と、前記燃料電池発電部に第1の電流及び該第1の電流の2倍の第2の電流を出力させる電池出力取得手段と、前記電池出力取得手段により前記燃料電池発電部に前記第1及び第2の電流を出力させた状態で、これら第1及び第2の電流に基づいて求められる出力電圧により前記燃料電池発電部の出力抵抗及び開放電圧の少なくとも一方を検出する劣化検出手段と、前記劣化検出手段により検出された前記燃料電池発電部の出力抵抗及び開放電圧の少なくとも一方により前記燃料電池発電部の劣化を判定する劣化判定手段と、を具備し、前記劣化判定手段の劣化判定に応じて前記燃料移送制御手段による前記燃料電池発電部への燃料の供給量を制御することを特徴としている。

40

【0013】

請求項5記載の発明は、請求項4記載において、前記劣化検出手段は、前記燃料電池発電部に前記第1及び第2の電流を出力させた状態で、これら第1及び第2の電流に応じた出力電圧 $V_a$ 及び出力電圧 $V_b$ を求め、これら出力電圧 $V_a$ 、 $V_b$ の差電圧 $d_v$ 、およびこれら第1及び第2の電流の差電流 $d_I$ から求められる前記燃料電池発電部の出力抵抗に相当する傾き $R (= d_v / d_I)$ 及び前記出力電圧 $V_a$ に電圧差 $d_v$ を加えた $(V_a + d$

50

v) から求められる開放電圧 O C V の少なくとも一方を検出することを特徴としている。

【 0 0 1 4 】

請求項 6 記載の発明は、請求項 5 記載において、前記劣化判定手段は、前記劣化検出手段で検出される傾き R 及び開放電圧 O C V の少なくとも一方に対して所定の閾値が設定され、前記傾き R の場合、前記設定された閾値を超えるとき、開放電圧 O C V の場合前記設定された閾値を下回るとき、前記燃料電池発電部の劣化を判定し劣化検出信号を出力することを特徴としている。

【 0 0 1 5 】

請求項 7 記載の発明は、請求項 4 記載において、前記劣化判定手段の劣化判定に応じて前記燃料移送制御手段による前記燃料電池発電部への燃料の供給量を増加させ前記燃料電池発電部の発電量を制御することを特徴としている。

10

【 0 0 1 6 】

請求項 8 記載の発明は、請求項 4 記載において、前記劣化判定手段の劣化判定に応じて前記燃料移送制御手段による前記燃料電池発電部への燃料の供給量を減少させ前記燃料電池発電部の発電量を制御することを特徴としている。

【 0 0 1 7 】

請求項 9 記載の発明は、請求項 4 乃至 8 のいずれか一記載において、前記燃料供給制御手段は、前記燃料を前記燃料電池発電部に移送するためのポンプ又は前記燃料電池本体への液体燃料の供給を遮断可能にした燃料遮断バルブであることを特徴としている。

【 発明の効果 】

20

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、電池劣化を速やかに検出でき、常に安定して負荷を駆動することができる燃料電池の劣化検出装置及び燃料電池システムを提供できる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

以下、本発明の実施の形態を図面に従い説明する。

【 0 0 2 0 】

( 第 1 の実施の形態 )

図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態に適用される燃料電池システムの概略構成を示している。

30

【 0 0 2 1 】

図 1 において、1 は燃料電池本体 ( D M F C ) で、この燃料電池本体 1 は、起電部を構成する燃料電池発電部 ( セル ) 1 0 1、液体燃料を収容する燃料収容部 1 0 2、燃料収容部 1 0 2 と燃料電池発電部 ( セル ) 1 0 1 を接続する流路 1 0 3 及び燃料収容部 1 0 2 から燃料電池発電部 ( セル ) 1 0 1 に液体燃料を移送するための燃料供給制御手段としてのポンプ 1 0 4 を有している。

【 0 0 2 2 】

図 2 は、このような燃料電池本体 1 をさらに詳細に説明するための断面図である。

【 0 0 2 3 】

この場合、燃料電池発電部 1 0 1 は、アノード触媒層 1 1 とアノードガス拡散層 1 2 とを有するアノード ( 燃料極 ) 1 3 と、カソード触媒層 1 4 とカソードガス拡散層 1 5 とを有するカソード ( 空気極 / 酸化剤極 ) 1 6 と、アノード触媒層 1 1 とカソード触媒層 1 4 とで挟持されたプロトン ( 水素イオン ) 伝導性の電解質膜 1 7 とから構成される膜電極接合体 ( M e m b r a n e E l e c t r o d e A s s e m b l y : M E A ) を有している。

40

【 0 0 2 4 】

ここで、アノード触媒層 1 1 やカソード触媒層 1 4 に含有される触媒としては、例えば Pt、Ru、Rh、Ir、Os、Pd 等の白金族元素の単体、白金族元素を含有する合金等が挙げられる。アノード触媒層 1 1 にはメタノールや一酸化炭素等に対して強い耐性を有する Pt - Ru や Pt - Mo 等を用いることが好ましい。カソード触媒層 1 4 には Pt

50

や Pt - Ni 等を用いることが好ましい。ただし、触媒はこれらに限定されるものではなく、触媒活性を有する各種の物質を使用することができる。触媒は炭素材料のような導電性担持体を使用した担持触媒、あるいは無担持触媒のいずれであってもよい。

【0025】

電解質膜 17 を構成するプロトン伝導性材料としては、例えばスルホン酸基を有するパーフルオロスルホン酸重合体のようなフッ素系樹脂（ナフィオン（商品名、デュボン社製）やフレミオン（商品名、旭硝子社製）等）、スルホン酸基を有する炭化水素系樹脂等の有機系材料、あるいはタングステン酸やリンタングステン酸等の無機系材料が挙げられる。ただし、プロトン伝導性の電解質膜 17 はこれらに限られるものではない。

【0026】

アノード触媒層 11 に積層されるアノードガス拡散層 12 は、アノード触媒層 11 に燃料を均一に供給する役割を果たすと同時に、アノード触媒層 11 の集電体も兼ねている。カソード触媒層 14 に積層されるカソードガス拡散層 15 は、カソード触媒層 14 に酸化剤を均一に供給する役割を果たすと同時に、カソード触媒層 14 の集電体も兼ねている。アノードガス拡散層 12 およびカソードガス拡散層 15 は多孔質基材で構成されている。

【0027】

アノードガス拡散層 12 やカソードガス拡散層 15 には、必要に応じて導電層が積層される。これら導電層としては、例えば Au のような導電性金属材料からなるメッシュ、多孔質膜、薄膜等が用いられる。電解質膜 17 と後述する燃料分配機構 105 およびカバープレート 18 との間には、それぞれゴム製のリング 19 が介在されており、これらによって燃料電池発電部 101 からの燃料漏れや酸化剤漏れを防止している。

【0028】

カバープレート 18 は酸化剤である空気を取入れるための不図示の開口を有している。カバープレート 18 とカソード 16 との間には、必要に応じて保湿層や表面層が配置される。保湿層はカソード触媒層 14 で生成された水の一部が含浸されて、水の蒸散を抑制すると共に、カソード触媒層 14 への空気の均一拡散を促進するものである。表面層は空気の取入れ量を調整するものであり、空気の取入れ量に応じて個数や大きさ等が調整された複数の空気導入口を有している。

【0029】

燃料電池発電部 101 のアノード（燃料極）13 側には、燃料分配機構 105 が配置されている。燃料分配機構 105 には配管のような液体燃料の流路 103 を介して燃料収容部 102 が接続されている。

【0030】

燃料収容部 102 には、燃料電池発電部 101 に対応した液体燃料が収容されている。液体燃料としては、各種濃度のメタノール水溶液や純メタノール等のメタノール燃料が挙げられる。液体燃料は必ずしもメタノール燃料に限られるものではない。液体燃料は、例えばエタノール水溶液や純エタノール等のエタノール燃料、プロパノール水溶液や純プロパノール等のプロパノール燃料、グリコール水溶液や純グリコール等のグリコール燃料、ジメチルエーテル、ギ酸、その他の液体燃料であってもよい。いずれにしても、燃料収容部 102 には燃料電池発電部 101 に応じた液体燃料が収容される。

【0031】

燃料分配機構 105 には燃料収容部 102 から流路 103 を介して液体燃料が導入される。流路 103 は燃料分配機構 105 や燃料収容部 102 と独立した配管に限られるものではない。例えば、燃料分配機構 105 と燃料収容部 102 とを積層して一体化する場合、これらを繋ぐ液体燃料の流路であってもよい。燃料分配機構 105 は流路 103 を介して燃料収容部 102 と接続されていればよい。

【0032】

ここで、燃料分配機構 105 は図 3 に示すように、液体燃料が流路 103 を介して流入する少なくとも 1 個の燃料注入口 21 と、液体燃料やその気化成分を排出する複数個の燃料排出口 22 とを有する燃料分配板 23 を備えている。燃料分配板 23 の内部には図 2 に

10

20

30

40

50

示すように、燃料注入口 2 1 から導かれた液体燃料の通路となる空隙部 2 4 が設けられている。複数の燃料排出口 2 2 は燃料通路として機能する空隙部 2 4 にそれぞれ直接接続されている。

#### 【 0 0 3 3 】

燃料注入口 2 1 から燃料分配機構 1 0 5 に導入された液体燃料は空隙部 2 4 に入り、この燃料通路として機能する空隙部 2 4 を介して複数の燃料排出口 2 2 にそれぞれ導かれる。複数の燃料排出口 2 2 には、例えば液体燃料の気化成分のみを透過し、液体成分は透過させない気液分離体（図示せず）を配置してもよい。これによって、燃料電池発電部 1 0 1 のアノード（燃料極）1 3 には液体燃料の気化成分が供給される。なお、気液分離体は燃料分配機構 1 0 5 とアノード 1 3 との間に気液分離膜等として設置してもよい。液体燃料の気化成分は複数の燃料排出口 2 2 からアノード 1 3 の複数個所に向けて排出される。

10

#### 【 0 0 3 4 】

燃料排出口 2 2 は燃料電池発電部 1 0 1 の全体に燃料を供給することが可能なように、燃料分配板 2 3 のアノード 1 3 と接する面に複数設けられている。燃料排出口 2 2 の個数は 2 個以上であればよいが、燃料電池発電部 1 0 1 の面内における燃料供給量を均一化する上で、 $0.1 \sim 10$  個 /  $\text{cm}^2$  の燃料排出口 2 2 が存在するように形成することが好ましい。

#### 【 0 0 3 5 】

燃料分配機構 1 0 5 と燃料収容部 1 0 2 の間を接続する流路 1 0 3 には、ポンプ 1 0 4 が挿入されている。このポンプ 1 0 4 は燃料を循環される循環ポンプではなく、あくまでも燃料収容部 1 0 2 から燃料分配機構 1 0 5 に液体燃料を移送する燃料供給ポンプである。このようなポンプ 1 0 4 で必要時に液体燃料を送液することによって、燃料供給量の制御性を高めるものである。この場合、ポンプ 1 0 4 としては、少量の液体燃料を制御性よく送液することができ、さらに小型軽量化が可能という観点から、ロータリーベーンポンプ、電気浸透流ポンプ、ダイヤフラムポンプ、しごきポンプ等を使用することが好ましい。ロータリーベーンポンプはモータで羽を回転させて送液するものである。電気浸透流ポンプは電気浸透流現象を起こすシリカ等の焼結多孔体を用いたものである。ダイヤフラムポンプは電磁石や圧電セラミックスによりダイヤフラムを駆動して送液するものである。しごきポンプは柔軟性を有する燃料流路の一部を圧迫し、燃料をしごき送るものである。これらのうち、駆動電力や大きさ等の観点から、電気浸透流ポンプや圧電セラミックスを有するダイヤフラムポンプを使用することがより好ましい。

20

30

#### 【 0 0 3 6 】

また、ポンプ 1 0 4 には、後述する燃料供給制御回路 8 が接続され、ポンプ 1 0 4 の動作が制御される。この点については後述する。

#### 【 0 0 3 7 】

このような構成において、燃料収容部 1 0 2 に収容された液体燃料は、ポンプ 1 0 4 により流路 1 0 3 を移送され、燃料分配機構 1 0 5 に供給される。そして、燃料分配機構 1 0 5 から放出された燃料は、燃料電池発電部 1 0 1 のアノード（燃料極）1 3 に供給される。燃料電池発電部 1 0 1 内において、燃料はアノードガス拡散層 1 2 を拡散してアノード触媒層 1 1 に供給される。液体燃料としてメタノール燃料を用いた場合、アノード触媒層 1 1 で下記の(1)式に示すメタノールの内部改質反応が生じる。なお、メタノール燃料として純メタノールを使用した場合には、カソード触媒層 1 4 で生成した水や電解質膜 1 7 中の水をメタノールと反応させて(1)式の内部改質反応を生起させる。あるいは、水を必要としない他の反応機構により内部改質反応を生じさせる。

40

#### 【 0 0 3 8 】



この反応で生成した電子（ $\text{e}^-$ ）は集電体を經由して外部に導かれ、いわゆる出力として負荷側に供給された後、カソード（空気極）1 6 に導かれる。また、(1)式の内部改質反応で生成したプロトン（ $\text{H}^+$ ）は電解質膜 1 7 を経てカソード 1 6 に導かれる。カソード 1 6 には酸化剤として空気が供給される。カソード 1 6 に到達した電子（ $\text{e}^-$ ）とプロ

50

トン ( $H^+$ ) は、カソード触媒層 14 で空気中の酸素と下記の(2)式にしたがって反応し、この反応に伴って水が生成される。

【0039】

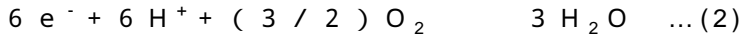


図1に戻って、このように構成された燃料電池本体1の燃料電池発電部(セル)101には、電池出力取得手段としての定電流負荷部2が接続されている。この定電流負荷部2は、図4に示すように燃料電池発電部101の出力端子間に、定電流負荷201aとトランジスタ素子201bの直列回路からなる第1の定電流負荷回路201と、定電流負荷202aとトランジスタ素子202bの直列回路からなる第2の定電流負荷回路202を並列接続している。第1の定電流負荷回路201は、トランジスタ素子201bの動作により定電流負荷201aを通して燃料電池発電部101より特定の電流、例えば、aアンペアの定電流を出力させる。同様に、第2の定電流負荷回路202は、トランジスタ素子202bの動作により定電流負荷202aを通して燃料電池発電部101より特定の電流として、aアンペアの定電流を出力させる。これにより、第1の定電流負荷回路201のみ動作では、燃料電池発電部101より第1の電流としてaアンペアの定電流が出力され、第1及び第2の定電流負荷回路201、202を同時動作させると、燃料電池発電部101より第2の電流として、aアンペアの2倍の2aアンペアの定電流が出力される。この場合、定電流負荷部2より出力される2aアンペアの電流値は、燃料電池発電部101の初期時における最大発電量の半分程度が望ましい。

10

【0040】

定電流負荷部2には、制御部4が接続されている。制御部4については後述する。

20

【0041】

燃料電池本体1には、定電流負荷部2を介して出力調整手段としてDC-DCコンバータ(電圧調整回路)5が接続されている。このDC-DCコンバータ5は、不図示のスイッチング要素とエネルギー蓄積要素を有し、これらスイッチング要素とエネルギー蓄積要素により燃料電池本体1で発電された電気エネルギーを蓄積/放出させ、燃料電池本体1からの比較的低い出力電圧を十分な電圧まで昇圧して生成される出力を発生する。このDC-DCコンバータ5の出力は、補助電源6に供給される。

【0042】

なお、ここでは標準的な昇圧型のDC-DCコンバータ5を示したが、昇圧動作が可能なものならば、他の回路方式のものでも実施可能である。

30

【0043】

DC-DCコンバータ5の出力端には、補助電源6が接続されている。この補助電源6は、DC-DCコンバータ5の出力により充電可能としたもので、電子機器本体7の瞬間的な負荷変動に対して電流を供給し、また、燃料枯渇状態になって前記燃料電池本体1が発電不能に陥った場合に電子機器本体7の駆動電源として用いられる。この補助電源6には、充放電可能な二次電池(例えばリチウムイオン充電機(LIB))や電気二重層コンデンサ)が用いられる。

【0044】

補助電源6には、燃料供給制御回路8が接続されている。この燃料供給制御回路8は、補助電源6を電源としてポンプ104の動作を制御するもので、制御部4からの指示、周囲の温度情報や電子機器本体7の運転状態情報などに基づいてポンプ104を駆動する制御信号を出力する。

40

【0045】

制御部4は、システム全体を制御するもので、定電流負荷制御手段401、劣化検出手段402、劣化判定手段403及び劣化報知手段404を有している。定電流負荷制御手段401は、定電流負荷部2のトランジスタ素子201b、202bの動作を制御するもので、最初にトランジスタ素子201bのみを動作して第1の定電流負荷回路201により燃料電池発電部101よりaアンペアの定電流を出力させ、次に、トランジスタ素子201b、202bを同時に動作して第1及び第2の定電流負荷回路201、202により

50

燃料電池発電部 101 より 2 a アンペアの定電流を出力させる。この定電流負荷制御手段 401 は、一定時間ごとに定電流負荷部 2 を動作して劣化検出を実行する。

【0046】

劣化検出手段 402 は、燃料電池発電部 101 より a アンペア及び 2 a アンペアの特定電流を出力させた状態で燃料電池発電部 101 の劣化を検出する。

【0047】

ここで、燃料電池の劣化検出の考え方を簡単に説明する。

燃料電池の特性の一つとして  $I * V$  特性がある。この  $I * V$  特性は、図 5 に示すように燃料電池の出力電流 (A) を変化させた時の出力電圧 (V) を測定したもので、特性曲線 X で表すことができる。この特性曲線 X は、燃料電池を使用し続けると、使用期間の経過とともに同図の特性曲線 Y、Z に示すようにそれぞれ変化し、特にその傾きを変化していく。

10

【0048】

いま、特性曲線 X について考えると、この特性曲線 X を、一次関数で近似した場合、

$$V_o = R_{dmc} * I_o + OCV$$

で表すことができる。ここで、燃料電池の等価回路は、図 6 に示すように出力端子 t1、t2 の間に電池本体 Bt と出力抵抗  $R_{dmc}$  を直列に接続した回路で表すことができ、この等価回路において、上述の  $V_o$  は出力端子 t1、t2 間に発生する出力電圧、 $I_o$  は電池本体 Bt より出力される出力電流、 $R_{dmc}$  は燃料電池の出力抵抗、OCV (Open Circuit Voltage) は開放電圧を示している。なお、開放電圧 OCV は、実際の燃料電池の開放電圧でなく、近似の際の仮想の開放電圧である。

20

【0049】

次に、図 5 において、特性曲線 X を太線で示す直線 X' と見做し、燃料電池の出力電流  $I_o$  として上述した a アンペアの特定電流を流した時の出力電圧  $V_a$  と、2 a アンペアの特定電流を流した時の出力電圧  $V_b$  をそれぞれ求める。そして、これら出力電圧  $V_a$  と  $V_b$  の電圧差  $dV$  を求め、この電圧差  $dV$  と  $dI (2a - a)$  から直線 X' の傾き  $R (= dV / dI)$  を求める。この傾き R は、上述した出力抵抗  $R_{dmc}$  に相当する。また、a アンペアの特定電流を流した時の出力電圧  $V_a$  に電圧差  $dV$  を加えた ( $V_a + dV$ ) は、直線 X' の延長線が出力電圧 (V) 軸と交差する点であり、この点の出力電圧 V が上述した開放電圧 OCV に相当する。

30

【0050】

なお言い換えれば、この (仮想の) 開放電圧は、燃料電池の出力特性が

$$\text{出力電圧} = - \text{出力抵抗} \times \text{出力電圧} + \text{仮想の開放電圧}$$

が成り立つとき、

$$dI = 2a - a$$

すなわち

$$dI = a$$

が成立する。そして、

$$dI - a = 0$$

が成り立ち、出力 0 A (ゼロアンペア) となる。これを開放として

40

$$V_a - V_b = dV$$

のとき、仮想の開放電圧は

$$V_a + dV$$

となる。

【0051】

同様に、例えば、図 5 に示す特性曲線 Z (使用期間がさらに経過した時の曲線を示している) についても、太線で示す直線 Z' と見做して上述した a アンペアの特定電流を流した時の出力電圧  $V_a'$  と、2 a アンペアの特定電流を流した時の出力電圧  $V_b'$  をそれぞれ求め、これら出力電圧  $V_a'$  と  $V_b'$  の電圧差  $dV'$  を用いて出力抵抗  $R_{dmc}$  に相当する傾き  $R (= dV' / dI)$  と開放電圧  $OCV' (V_a' + dV')$  を求める。

50

## 【 0 0 5 2 】

この場合、直線 Z' の傾き  $R (= dv' / dI)$  については、上述の直線 X' の傾き  $R (= dv / dI)$  に比べて明らかに大きくなっており、出力抵抗  $R_{dmfc}$  が増加していることを示している。また、開放電圧  $OCV'$  については、上述の直線 X' の開放電圧  $OCV (Va + dv)$  に比べて明らかに低下している。つまり、これら傾き  $R$  と開放電圧  $OCV$  は、燃料電池の使用期間に応じて変化することが明らかであり、これにより、これら傾き  $R$  と開放電圧  $OCV$  の状態を常時監視するようになれば燃料電池の劣化を検出することができる。

## 【 0 0 5 3 】

劣化検出手段 402 は、このような考えに基づいて劣化検出を行う。この場合、劣化検出手段 402 は、定電流負荷制御手段 401 により燃料電池発電部 101 に a アンペア及び 2 a アンペアの特定電流を順に出力させた状態で、これら特定電流に応じた出力電圧  $V_a$  及び出力電圧  $V_b$  を求める。次に、これら出力電圧  $V_a$ 、 $V_b$  の差電圧  $dv$  から出力抵抗  $R_{dmfc}$  に相当する傾き  $R (= dv / dI)$  を求め、同時に、出力電圧  $V_a$  に電圧差  $dv$  を加えた  $(Va + dv)$  から開放電圧  $OCV$  を求める。

10

## 【 0 0 5 4 】

劣化判定手段 403 は、劣化検出手段 402 で検出された傾き  $R (= dv / dI)$  及び開放電圧  $OCV (Va + dv)$  から劣化判定を行う。この場合、劣化判定手段 403 は、傾き  $R$  及び開放電圧  $OCV$  に対してそれぞれ所定の閾値を設定して、劣化検出手段 402 で検出された傾き  $R$  が予め設定された閾値を超えるとともに、開放電圧  $OCV$  が予め設定された閾値を下回ると、燃料電池発電部 101 の劣化を判定し劣化検出信号を出力する。

20

## 【 0 0 5 5 】

なお、ここでの劣化検出手段 402 及び劣化判定手段 403 での劣化検出には、傾き  $R$  及び開放電圧  $OCV$  を用いているが、傾き  $R$  及び開放電圧  $OCV$  のいずれか一方を用いて劣化を判断するようにしても良い。

## 【 0 0 5 6 】

制御部 4 には、DC - DC コンバータ 5 及び燃料供給制御回路 8 が接続されている。

## 【 0 0 5 7 】

DC - DC コンバータ 5 は、制御部 4 で劣化検出を実行している間は、強制的に動作を停止される。

30

## 【 0 0 5 8 】

燃料供給制御回路 8 は、制御部 4 より劣化判定信号が入力されると、燃料電池発電部 101 の劣化を補償するためポンプ 104 による燃料供給を増加させる。つまり、燃料供給制御回路 8 は、ポンプ 104 のオン時間を長くするようにポンプ 104 の駆動を制御し燃料電池発電部 101 への燃料の供給量を増加させて燃料電池発電部 101 の劣化に伴う発電量の低下の分を補償する。

## 【 0 0 5 9 】

このような構成において、いま、補助電源 6 の出力が、燃料供給制御回路 8 に電源として供給されると、燃料供給制御回路 8 は、周囲の温度情報や電子機器本体 7 の運転状態情報などに基づいてポンプ 104 をオン/オフ制御する制御信号を出力する。

40

## 【 0 0 6 0 】

これにより、燃料収容部 102 に収容される液体燃料がポンプ 104 により流路 103 を介して燃料電池発電部 101 に供給され、燃料電池発電部 101 より発電出力が発生する。

## 【 0 0 6 1 】

燃料電池発電部 101 の発電出力は、DC - DC コンバータ 5 により昇圧され、電子機器本体 7 に供給される。同時に、補助電源 6 は、DC - DC コンバータ 5 の出力により充電される。これにより、電子機器本体 7 は、DC - DC コンバータ 5 から供給される電力を電源として動作される。

50

## 【 0 0 6 2 】

この状態で、一定時間が経過すると、制御部 4 の定電流負荷制御手段 4 0 1 により定電流負荷部 2 が動作され劣化検出が実行される。この場合、DC - DC コンバータ 5 の動作は強制的に停止される。

## 【 0 0 6 3 】

まず、定電流負荷制御手段 4 0 1 により定電流負荷部 2 のトランジスタ素子 2 0 1 b を動作して第 1 の定電流負荷回路 2 0 1 により燃料電池発電部 1 0 1 より a アンペアの定電流を出力させる。次に、トランジスタ素子 2 0 1 b、2 0 2 b を同時に動作して第 1 及び第 2 の定電流負荷回路 2 0 1、2 0 1 により燃料電池発電部 1 0 1 より 2 a アンペアの定電流を出力させる。そして、これら a アンペア及び 2 a アンペアの特定電流を出力させた状態で、劣化検出手段 4 0 2 により、これら特定電流に応じた出力電圧  $V_a$  及び出力電圧  $V_b$  をそれぞれ求める。そして、これら出力電圧  $V_a$ 、 $V_b$  の差電圧  $d v$  から出力抵抗  $R_{dmfc}$  に相当する傾き  $R (= d v / d I)$  を求め、同時に、出力電圧  $V_a$  に電圧差  $d v$  を加えた  $(V_a + d v)$  から開放電圧  $O C V$  を求める。

10

## 【 0 0 6 4 】

次に、劣化検出手段 4 0 2 で検出された傾き  $R (= d v / d I)$  及び開放電圧  $O C V (V_a + d v)$  は、劣化判定手段 4 0 3 に送られ、劣化判定が行われる。この場合、劣化判定手段 4 0 3 には、傾き  $R$  及び開放電圧  $O C V$  に対してそれぞれ所定の閾値が設定されている。そして、劣化検出手段 4 0 2 で検出された傾き  $R$  が所定の閾値を超えるとともに、開放電圧  $O C V$  が設定の閾値を下回ると、燃料電池発電部 1 0 1 の劣化を判定し劣化検出信号が出力される。

20

## 【 0 0 6 5 】

この劣化検出信号は、燃料供給制御回路 8 に送られる。燃料供給制御回路 8 は、劣化判定手段 4 0 3 より劣化判定信号が与えられると、燃料電池発電部 1 0 1 の劣化を補償するためポンプ 1 0 4 による燃料供給を増加させる。つまり、燃料供給制御回路 8 は、ポンプ 1 0 4 のオン時間が長くなるようにポンプ 1 0 4 の駆動を制御し燃料電池発電部 1 0 1 への燃料の供給量を増加させる。これにより、燃料電池発電部 1 0 1 は、劣化に伴う発電量の低下の分が補償され、一定の発電量が維持される。

## 【 0 0 6 6 】

一方、劣化検出手段 4 0 2 で検出された傾き  $R$  が所定の閾値以下で、開放電圧  $O C V$  も設定の閾値を上回るような場合、劣化判定手段 4 0 3 は、燃料電池発電部 1 0 1 での劣化がなく正常な状態と判定するので、燃料供給制御回路 8 は、上述したように周囲の温度情報や電子機器本体 7 の運転状態情報などに基づいたポンプ 1 0 4 のオン/オフ制御を継続する。

30

## 【 0 0 6 7 】

なお、上述では、制御部 4 より劣化判定信号が出力されると、燃料供給制御回路 8 は、ポンプ 1 0 4 のオン時間を長くするようにポンプ 1 0 4 の駆動を制御し燃料電池発電部 1 0 1 への燃料の供給量を増加させるようにしたが、この方法に代えてポンプ 1 0 4 の駆動電圧を高めて（駆動電流を大きくしても良い）燃料電池発電部 1 0 1 への燃料の供給量を増加させるようにしてもよい。

40

## 【 0 0 6 8 】

したがって、このようにすれば、燃料電池発電部 1 0 1 より電子機器本体 7 に発電電力が供給されている状態で、一定時間の経過ごとに定電流負荷制御手段 4 0 1 により定電流負荷部 2 のトランジスタ素子 2 0 1 b、2 0 2 b を動作して燃料電池発電部 1 0 1 より a アンペア及び 2 a アンペアの特定電流を出力させ、劣化検出手段 4 0 2 により a アンペア及び 2 a アンペアの特定電流に応じた出力電圧  $V_a$  及び出力電圧  $V_b$  をそれぞれ求め、さらに、これら出力電圧  $V_a$ 、 $V_b$  の差電圧  $d v$  から出力抵抗  $R_{dmfc}$  に相当する傾き  $R (= d v / d I)$  を求めるとともに、出力電圧  $V_a$  に電圧差  $d v$  を加えた  $(V_a + d v)$  から開放電圧  $O C V$  を求め、これら傾き  $R$  及び開放電圧  $O C V$  について劣化判定手段 4 0 3 で傾き  $R$  が所定の閾値を超えるとともに、開放電圧  $O C V$  が設定の閾値を下回ると、燃料電

50

池発電部101の劣化を判定し劣化検出信号を出力するようにした。そして、この劣化検出信号の出力により燃料供給制御回路8は、ポンプ104のオン時間を長くするようにポンプ104の駆動を制御し燃料電池発電部101への燃料の供給量を増加させるようにした。これにより、燃料電池発電部101は、劣化に伴う発電量の低下を補償され、一定の発電量を維持することができるので、この状態で燃料電池発電部101の発電出力を電子機器本体7の駆動電源として使い続けても、電子機器本体7に供給される電力が不安定になることがなく、電子機器本体7を安定して駆動し続けることができる。

【0069】

(変形例1)

上述した実施の形態では、劣化判定信号が入力されると燃料供給制御回路8によりポンプ104のオン時間を長くするようにポンプ104の駆動を制御し、燃料電池発電部101への燃料の供給量を増加させて燃料電池発電部101の劣化に伴う発電量の低下の分を補償するようにしたが、これと逆に、燃料電池発電部101への燃料の供給量を減少させて燃料電池発電部101の延命を図るようにしても良い。この場合、劣化判定信号が入力されると、燃料供給制御回路8は、ポンプ104のオン時間を短くするようにポンプ104の駆動を制御し、燃料電池発電部101への燃料の供給量を減少させて燃料電池発電部101の発電量を低下させ電池劣化の速度を抑制する。このようにすれば、燃料電池発電部101の劣化が始まって使用できる時間をさらに延ばして使用しつづけることができる。

10

【0070】

なお、上述では、劣化判定信号が出力されると、燃料供給制御回路8は、ポンプ104のオン時間を短くするようにポンプ104の駆動を制御し燃料電池発電部101への燃料の供給量を減少させるようにしたが、この方法に代えてポンプ104の駆動電圧を下げて(駆動電流を小さくしても良い)燃料電池発電部101への燃料の供給量を減少させるようにしてもよい。

20

【0071】

(変形例2)

この場合、図1に示すように燃料電池本体1に温度検出器9を設け、劣化判定手段403で劣化判定がなされると、このとき温度検出器9で検出される温度を制御部4が参照し、この温度が燃料電池発電部101の劣化が顕著となる高温又は低温であることを検出すると、燃料供給制御回路8によるポンプ104の動作をオフして燃料電池発電部101の発電動作を強制的に停止させる。このようにすれば、燃料電池発電部101の劣化が検出された後に、さらに燃料電池発電部101が急激に劣化して再生不能に陥るような事態を防止することができる。

30

【0072】

(変形例3)

例えば、劣化判定手段403で燃料電池発電部101の劣化が判定されたとき、この旨を外部に報知するようにしても良い。この場合、図1に示すように制御部4は、劣化報知手段404が設けられる。この劣化報知手段404は、劣化判定手段403で燃料電池発電部101の劣化が判定されると、劣化報知信号を発生し、この劣化報知信号を電子機器本体7に出力する。電子機器本体7は、報知手段としての表示部71が設けられている。表示部71は、劣化報知信号により燃料電池発電部101の劣化表示するもので、発光体として例えばLEDが用いられる。勿論、報知手段としてブザーなど音を発生する手段を用いることもできる。このようにすれば、燃料電池発電部101の劣化を電子機器本体7の表示部71に表示できるので、ユーザは、電池劣化を速やかに知ることができ、かかる状況に対する対応を早急に行うことができる。

40

【0073】

なお、本発明は、上記実施の形態に限定されるものでなく、実施段階では、その要旨を変更しない範囲で種々変形することが可能である。例えば、上述した実施の形態では、一定時間ごとに劣化検出を実行するようにしたが、燃料電池発電部101の起動の際に実行

50

するようにしても良い。また、劣化検出手段 402 では、出力抵抗  $R_{dmfc}$  に相当する傾き  $R (= dV / dI)$  と開放電圧  $OCV$  を検出するようにしているが、傾き  $R$  及び開放電圧  $OCV$  の少なくとも一方を検出するようにしてもよい。また、上述した実施の形態では、燃料分配機構 105 と燃料収容部 102 の間を接続する流路 103 に燃料移送制御手段としてのポンプ 104 を配置した例を述べたが、さらにポンプ 104 と直列に燃料遮断バルブを配置してもよい。この燃料遮断バルブは、長期保管時等におけるポンプ 104 からの液体燃料の蒸発を防止するために設けられるものであるが、ポンプ 104 の制御を停止する代わりに、燃料遮断バルブを強制的に遮断し燃料電池本体 1 への液体燃料の供給を強制的に停止させる燃料供給制御手段の機能を持たせるようにしてもよい。

#### 【0074】

さらに、上記実施の形態には、種々の段階の発明が含まれており、開示されている複数の構成要件における適宜な組み合わせにより種々の発明が抽出できる。例えば、実施の形態に示されている全構成要件から幾つかの構成要件が削除されても、発明が解決しようとする課題の欄で述べた課題を解決でき、発明の効果の欄で述べられている効果が得られる場合には、この構成要件が削除された構成が発明として抽出できる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0075】

- 【図1】本発明の第1の実施の形態にかかる燃料電池システムの概略構成を示す図。
- 【図2】第1の実施の形態の燃料電池本体を詳細に説明するための断面図。
- 【図3】第1の実施の形態の燃料電池本体に用いられる燃料分配機構の斜視図。
- 【図4】第1の実施の形態に用いられる定電流負荷部の概略構成を示す図。
- 【図5】第1の実施の形態に用いられる劣化検出手段の動作を説明するための図。
- 【図6】第1の実施の形態に用いられる燃料電池発電部の等価回路を示す図。

#### 【符号の説明】

#### 【0076】

- 1 ... 燃料電池本体、2 ... 定電流負荷部
- 201 ... 第1の定電流負荷回路、202 ... 第2の定電流負荷回路
- 201a、202a ... 定電流負荷、201b、202b ... トランジスタ素子
- 4 ... 制御部、401 ... 定電流負荷制御手段
- 402 ... 劣化検出手段、403 ... 劣化判定手段
- 404 ... 劣化報知手段、5 ... DC / DC コンバータ
- 6 ... 補助電源、7 ... 電子機器本体、71 ... 表示部
- 8 ... 燃料供給制御回路、9 ... 温度検出器
- 11 ... アノード触媒層、12 ... アノードガス拡散層
- 13 ... アノード、14 ... カソード触媒層
- 15 ... カソードガス拡散層、16 ... カソード
- 17 ... 電解質膜、18 ... カバプレート
- 19 ... Oリング、21 ... 燃料注入口
- 22 ... 燃料排出口、23 ... 燃料分配板、24 ... 空隙部
- 101 ... 燃料電池発電部、102 ... 燃料収容部
- 103 ... 流路、104 ... ポンプ、105 ... 燃料分配機構

10

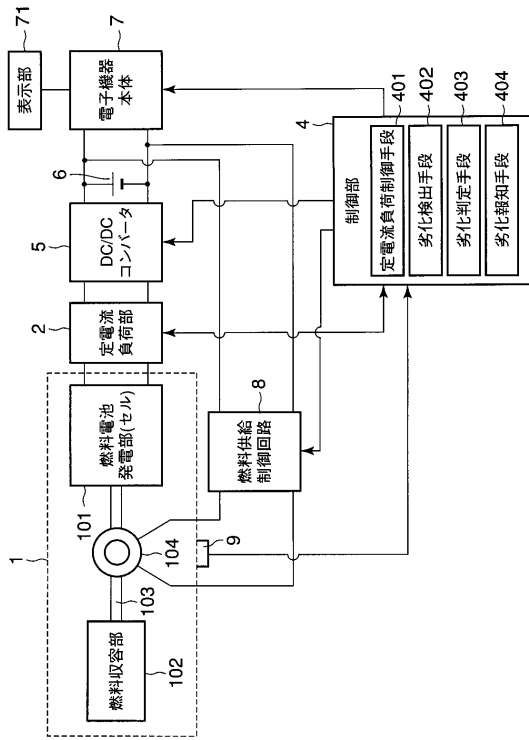
20

30

40

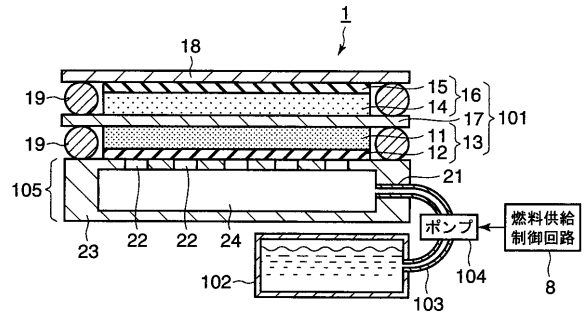
【 図 1 】

図 1



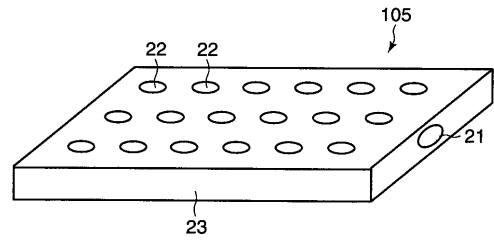
【 図 2 】

図 2



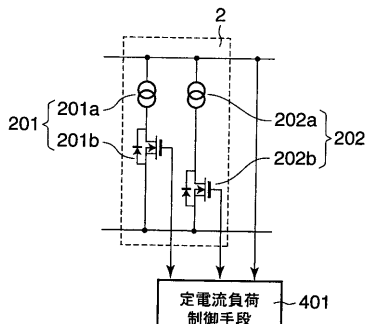
【 図 3 】

図 3



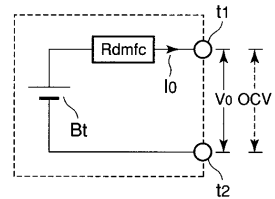
【 図 4 】

図 4



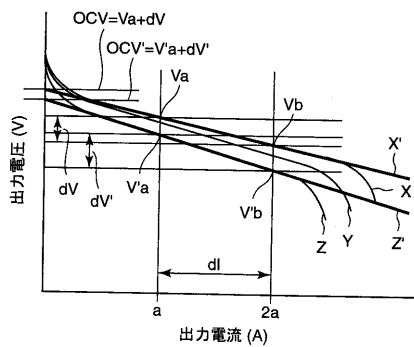
【 図 6 】

図 6



【 図 5 】

図 5



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 8/10

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 瀬上 清司

東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 鈴木 英徳

東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 5H026 AA06 AA08 HH06

5H027 AA06 AA08 BA13 KK52 KK54 MM08 MM26