(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2005-149902
(P2005-149902A)
(43)公開日　平成17年6月9日(2005.6.9)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
H01M 8/04	H01M 8/04	J	5H026
H01M 8/10	H01M 8/04	Y	5H027
	H01M 8/10		

審査請求 有　請求項の数 3　OL　（全 9 頁）

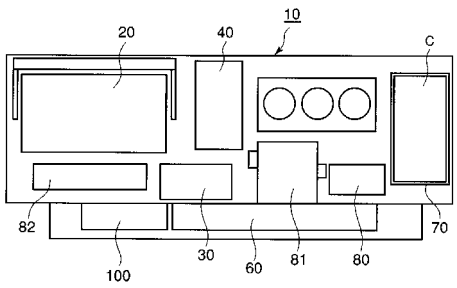
(21)出願番号　特願2003-385426 (P2003-385426)
(22)出願日　平成15年11月14日 (2003.11.14)

(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　100084618
弁理士　村松　貞男
(74)代理人　100092196
弁理士　橋本　良郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】燃料電池発電装置及び燃料電池発電方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】長時間に渡り安定した発電出力が得られる燃料電池発電装置を提供する。
【解決手段】ＤＭＦＣ起電装置２０のアノード極にメタノール水溶液を供給する送液ポンプ３０による供給量及びＤＭＦＣ起電装置２０のカソード極に空気を供給する送風機４０の供給量を制御するＤＭＦＣ制御部１００を備え、ＤＭＦＣ制御部１００は、ＤＭＦＣ起電装置２０の起電力が所定の基準値を下回る条件、または、所定の時間間隔の経過する条件のうち少なくとも一方の条件を満たした時点で、空気の供給量を下げるガス供給量低下制御、または、メタノール水溶液の供給量を増加させる液体燃料増加制御のうち少なくとも一方の制御を行う。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
電解質膜を燃料極と酸化剤極とで挟んで形成され電力を発生する起電部と、
上記起電部の上記燃料極に液体燃料を供給する液体燃料供給部と、
上記起電部の上記酸化剤極に酸化剤ガスを供給するガス供給部と、
上記液体燃料供給部よる上記液体燃料の供給量及び上記ガス供給部による上記酸化剤ガスの酸化剤ガスの供給量を制御する制御部と、
上記起電部で発生した電力を外部に導電する出力部と、
上記液体燃料供給部と、上記ガス供給部と、上記制御部と、上記出力部に電力を供給する補助電源とを備え、
上記制御部は、上記起電部の起電力が所定の基準値を下回る条件、または、所定の時間間隔の経過する条件のうち少なくとも一方の条件を満たした時点で、上記酸化剤ガスの供給量を下げるガス供給量低下制御、または、上記液体燃料の供給量を増加させる液体燃料増加制御のうち少なくとも一方の制御を行うことを特徴とする燃料電池発電装置。
【請求項２】
上記制御部は、上記起電部の運転を終了する時点で、上記酸化剤ガスの供給量を下げるガス供給量低下制御、または、上記液体燃料の供給量を増加させる液体燃料増加制御のうち少なくとも一方の制御を行うことを特徴とする請求項１に記載の燃料電池発電装置。
【請求項３】
電解質膜を燃料極と酸化剤極とで挟んで形成された起電部の上記燃料極に液体燃料を供給するとともに、上記起電部の上記酸化剤極に酸化剤ガスを供給することで、上記起電部に起電力を発生させる発電工程と、
上記発電工程により発生した起電力を出力端子より外部に出力する出力工程と、
上記発電工程により発生する起電力が所定値を下回る際に補助電源より上記出力端子に電力を供給する補助出力工程と、
上記起電部の起電力が所定の基準値を下回る条件、または、所定の時間間隔の経過する条件のうち少なくとも一方の条件を満たした時点で、上記酸化剤ガスの供給量を下げるガス供給量低下制御、または、上記液体燃料の供給量を増加させる液体燃料増加制御のうち少なくとも一方の制御を行う制御工程とを備えていることを特徴とする燃料電池発電方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、燃料としてメタノールまたはメタノール水溶液等の液体燃料を使用する燃料電池発電装置及び燃料電池発電方法に関し、特に長時間に渡り安定した発電出力を得ることのできるものに関する。
【背景技術】
【０００２】
燃料としてメタノールを用いる直接型燃料電池発電装置は、アノード極（燃料極）にメタノール水溶液、カソード極（酸化剤極）に空気（酸素）を供給し発電する。発電を行うことで、アノード極ではメタノールの酸化反応が起こり、主に二酸化炭素が生成される。またカソード極では、プロトンの還元反応により主に水が生成される。
【０００３】
一般的なメタノール直接型燃料電池のセル構成は、アノード極、カソード極の触媒層、及び固体高分子膜電解質から構成される発電部材（ＭＥＡ）を、電子伝導性及び機密性を保つためのシール構造を持った燃料流路で、両極側から挟み込んだ構造を持つ。これを電気的に直列に積層することにより所望の出力を得られるようにした燃料電池スタックを、メタノール水溶液を供給する送液ポンプや、空気を供給する送気ポンプ、それらを制御する電子回路、補助電源等の補器類と共に組み込み、燃料電池発電装置として動作させている（例えば特許文献１～３参照）。

【０００４】
このようなメタノール直接型の燃料電池発電装置は、小型の電子機器の電源として組み込むのに好適とされ、二次電池に比べて、充電が不要で長時間駆動を利点としている
【特許文献１】特開２００３－０３２９０６号公報
【特許文献２】特開２００３－０６８３４２号公報
【特許文献３】特開２００３－１７３８０７号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
上述したメタノール直接型の燃料電池発電装置であると次のような問題があった。すなわち、連続的に運転が行われることで、アノード極及びカソード極の両極に化学反応によって生じた物質、すなわち二酸化炭素及び水やその副生成物により、徐々に出力が低下していく性質がある。したがって、連続的かつ効率的に発電を行うためには、アノードで生成した二酸化炭素及びカソードで発生した水、副生成物を効率よく排除することが必要となる。
【０００６】
連続運転における出力低下の原因は、発電部材（ＭＥＡ）を構成する触媒層を有したカーボンペーパ上に、生成した物質が物理的に詰まることで触媒層に到達する燃料が制限されることや、直接的に燃料流路上に滞留することにより、燃料供給の妨げとなること等が挙げられる。また、アノード極で生成した副生成物（一酸化炭素等）は、触媒機能を化学的に阻害(被毒)するとされている。
【０００７】
さらに、長時間連続運転させていると、出力低下ばかりではなく、燃料効率の低下等様々な問題を誘発し、結果的に僅か数時間の連続運転時間で初期発電能力の９０％以下に低下することが確認されている。このため、充電が不要で長時間駆動が可能であるという利点を十分に活かすことができない。
【０００８】
そこで本発明は、長時間に渡り安定した発電出力を得ることのできる燃料電池発電装置及び燃料電池発電方法を提供することを目的としている。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
上記課題を解決し目的を達成するために、本発明の燃料電池発電装置及び燃料電池発電方法は次のように構成されている。
【００１０】
（１）電解質膜を燃料極と酸化剤極とで挟んで形成され電力を発生する起電部と、上記起電部の上記燃料極に液体燃料を供給する液体燃料供給部と、上記起電部の上記酸化剤極に酸化剤ガスを供給するガス供給部と、上記液体燃料供給部よる上記液体燃料の供給量及び上記ガス供給部による上記酸化剤ガスの酸化剤ガスの供給量を制御する制御部と、上記起電部で発生した電力を外部に導電する出力部と、上記液体燃料供給部と、上記ガス供給部と、上記制御部と、上記出力部に電力を供給する補助電源とを備え、上記制御部は、上記起電部の起電力が所定の基準値を下回る条件、または、所定の時間間隔の経過する条件のうち少なくとも一方の条件を満たした時点で、上記酸化剤ガスの供給量を下げるガス供給量低下制御、または、上記液体燃料の供給量を増加させる液体燃料増加制御のうち少なくとも一方の制御を行うことを特徴とする。
【００１１】
（２）上記（１）に記載された燃料電池発電装置であって、上記制御部は、上記起電部の運転を終了する時点で、上記酸化剤ガスの供給量を下げるガス供給量低下制御、または、上記液体燃料の供給量を増加させる液体燃料増加制御のうち少なくとも一方の制御を行うことを特徴とする。
【００１２】

（３）電解質膜を燃料極と酸化剤極とで挟んで形成された起電部の上記燃料極に液体燃料を供給するとともに、上記起電部の上記酸化剤極に酸化剤ガスを供給することで、上記起電部に起電力を発生させる発電工程と、上記発電工程により発生した起電力を出力端子より外部に出力する出力工程と、上記発電工程により発生する起電力が所定値を下回る際に補助電源より上記出力端子に電力を供給する補助出力工程と、上記起電部の起電力が所定の基準値を下回る条件、または、所定の時間間隔の経過する条件のうち少なくとも一方の条件を満たした時点で、上記酸化剤ガスの供給量を下げるガス供給量低下制御、または、上記液体燃料の供給量を増加させる液体燃料増加制御のうち少なくとも一方の制御を行う制御工程とを備えている。

【発明の効果】

【００１３】

本発明によれば、長時間に渡り安定した発電出力を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

図１は、本発明の一実施の形態に係る燃料電池発電装置１０の概略構成を示すブロック図である。燃料電池発電装置１０は、電解質膜を介して燃料のメタノール水溶液と空気（酸素）とを化学反応させて起電力を発生するＤＭＦＣ起電装置（起電部）２０と、このＤＭＦＣ起電装置２０にメタノール水溶液（液体燃料）を供給する送液ポンプ（液体燃料供給部）３０と、空気（酸化剤）を供給する送気ポンプ（ガス供給部）４０と、二次電池部（補助電源）５０と、出力端子（不図示）から出力する出力部６０と、後述する燃料カートリッジＣが着脱自在に取付けられるカートリッジ部７０と、これらの各部の作動を制御してＤＭＦＣ起電装置２０の発電動作を制御するＤＭＦＣ制御部（制御部）１００とを備えている。これら各部が一体に組み込まれて、１つの電源ユニットとしてパック化されている。なお、図１中８０はメタノール水溶液の送液ポンプ、８１は混合タンク、８２は熱交換器を示している。

【００１５】

ＤＭＦＣ制御部１００は、ＤＭＦＣ起電装置２０から出力される電圧をモニタする電圧検出部１０１と、負荷電流を検出する電流検出部１０２と、ＤＭＦＣ起電装置２０の運転時間をカウントするタイマ部１０３と、ＤＭＦＣ起電部の負荷制御部１０４と、二次電池部５０の補助電源制御部１０５と、送液ポンプ３０及び送気ポンプ４０の供給能力（流量）を可変制御する供給量制御部１０６とを備えている。燃料カートリッジＣには、メタノール水溶液が充填されている。

【００１６】

このように構成された燃料電池発電装置１０は、次のようにして動作する。なお、燃料電池発電装置１０が出力する電力は、ＤＭＦＣ起電装置２０を主電源、２次電池部５０を補助電源として作動する。また動作は、起動モード、定常運転モード、出力回復モード、終了モードの４つのモードを有している。

【００１７】

第１に、起動モードについて説明する。最初に、燃料カートリッジＣをカートリッジ部７０に装着する。ＤＭＦＣ起電装置２０の起電反応前には、その起電力が零であるため、二次電池部５０からの電力でＤＭＦＣ制御部１００を駆動し、送液ポンプ３０及び送気ポンプ４０を稼動させる。送液ポンプ３０を介してＤＭＦＣ起電装置２０にメタノール水溶液が供給される。また、酸化剤としての空気（酸素）は、送気ポンプ４０により外気を取り込むことでＤＭＦＣ起電装置２０に供給される。ＤＭＦＣ起電装置２０では反応が開始され、電力が発生する。当初は、ＤＭＦＣ起電装置２０の出力が不安定であるため、主に２次電池部５０から、出力部６０から出力される。

【００１８】

第２に、定常運転モードについて説明する。定常運転モードにおいては、負荷が一定または緩やかは変化であれば、送液ポンプ３０及び送気ポンプ４０から所定の供給量のメタノール水溶液及び空気がＤＭＦＣ起電装置２０に送られ、一定範囲の電圧・電流が出力さ

れる。

【００１９】

一方、負荷急変時には、ＤＭＦＣ起電装置２０からの出力が負荷に追従するまでのタイムラグがあり、電圧が不安定となる。前述した二次電池部５０は、このようなＤＭＦＣ起電装置２０の動作が不安定なとき、ＤＭＦＣ起電装置２０に代わってＤＭＦＣ制御部１００に対して電力を供給する補助電源として用いられる。さらに二次電池部６０は、小型電子機器の電源として直接型メタノール燃料電池を適用する場合、上述した電圧不安定現象を補償して、燃料電池発電装置１０の出力を安定化する役割を持っている。

【００２０】

第３に、出力回復モードについて説明する。上述した定常運転モードにおいてある程度の時間が経過すると、ＤＭＦＣ起電装置２０内部に反応生成物が蓄積する。反応生成物は前述したようにＤＭＦＣ起電装置２０を構成する流路板または起電部材表面に滞留又は詰まることによって、メタノール水溶液または空気の供給が阻害されるため、出力低下が起こる。この反応生成物を効率よく除去しリフレッシュするため、ＤＭＦＣ起電装置２０にかかる負荷を開放、または低減させて反応物質の生成を抑制し、除去を行う。

【００２１】

具体的な動作について、図３に示す制御フロー図を参照しながら詳細に説明する。ある時刻を基準時刻とし、その基準時刻から一定時間Ｔ１が経過したか否かが判断される（ＳＴ１０）。一定時間Ｔ１が経過していなければ終了する。一定時間Ｔ１が経過しているとリフレッシュ動作、すなわち反応生成物の除去を開始する。最初にＤＭＦＣ起電装置２０の負荷を開放し、アノード極に二酸化炭素や副生成物が発生しないようにする（ＳＴ１１）。同時に、電力を２次電池５０から供給するように切り替え、燃料電池発電装置１０の定格出力を下回ることがないように制御する。次に、送気ポンプ４０を停止または低減し、送液ポンプ３０の供給量を最大とする（ＳＴ１２）。これにより、アノード極に滞留している二酸化炭素や副生成物が排出される。

【００２２】

二酸化炭素や副生成物が排出されることに必要な時間である一定時間Ｔ２が経過すると（ＳＴ１３）、送気ポンプ４０の供給量を最大にし、送液ポンプ３０の供給量を通常量に戻す（ＳＴ１４）。これによりカソード極に滞留している水分が排出される。

【００２３】

水分が排出されることに必要な時間である一定時間Ｔ３が経過すると（ＳＴ１５）、送液ポンプ３０及び送気ポンプ４０共に供給量を定常状態に戻す（ＳＴ１６）。

【００２４】

最後に、ＤＭＦＣ制御部１００により、ＤＭＦＣ起電装置２０の電圧を検知して所定電圧までの上昇が確認されてから、ＤＭＦＣ起電装置２０の負荷を二次電源部５０からＤＭＦＣ起電装置２０に切り替えて定常運転モードに戻す（ＳＴ１７）。

【００２５】

図４は、燃料電池発電装置１０の運転を行ったときの出力特性を示すグラフである。横軸は時間、縦軸は出力を示している。本発明の機能である反応生成物排除操作を行わないで、燃料電池発電装置を稼動させ発電を行っていると、図４中Ｎに示すように、経時的に出力の低下が起こる。その一方で、前記実施例に示した機構を用いて反応生成物排除操作を行うと、図４中Ｒに示すように、下限出力Ｐ×０．８を下回ることなく、燃料電池発電装置の出力を維持することができる。

【００２６】

なお、上述した制御フローでは、一定時間毎にリフレッシュ動作を行うことで出力低下を防止するようにしたが、定常運転モード中に、ＤＭＦＣ起電装置２０の出力低下を電圧検出部１０１と電流検出部１０２により検知して、リフレッシュ動作を行うようにしても良い。具体的には、上述した一定時間Ｔ１が経過したときにリフレッシュ動作（ＳＴ１１～ＳＴ１６）を開始する（ＳＴ１０）という条件の代わりに、ＤＭＦＣ起電装置２０の定格出力をＰ（Ｗ）としたとき、燃料電池の下限出力Ｐ′（Ｗ）をＰ×０．６≦Ｐ′≦Ｐ×

１．３の範囲で定義し、下限出力Ｐ′よりも低下を検知した場合に、リフレッシュ動作を開始する条件としてもよい。また、Ｐ′はＰ×０．８程度が好ましい。

【００２７】

第４に、終了モードについて説明する。終了モードにおいては、ＤＭＦＣ起電装置２０の負荷を切り離し、空気の供給量を下げるガス供給量低下制御、及び、メタノール水溶液の供給量を増加させる液体燃料増加制御を行うことで、ＤＭＦＣ起電装置２０を構成する流路板または起電部材表面に滞留した反応生成物を除去する。その後、送液ポンプ３０及び送気ポンプ４０の供給を停止し、起電を完了する。

【００２８】

上述したように、燃料電池発電装置１０によれば、ＤＭＦＣ起電装置２０の一定時間間隔または出力状況を検知することにより、リフレッシュ動作、すなわち反応生成物を排除する機構を設けることで燃料電池の出力低下を回復させ、結果的に長時間に渡り安定した出力を得ることが可能になる。

【００２９】

さらには、反応生成物を排除する際に、燃料電池起電部の負荷を開放または低減させることにより、新たに生成する反応物を抑制した状態を作ってから排除を行うため、携帯型燃料電池等、各種ポンプ等の能力に余裕がない場合でも、効果的な排除効果が得られる。

【００３０】

なお、上述した燃料電池発電装置では、主に直接メタノール型の燃料電池発電装置について説明したが、空気を反応物質として使う燃料電池発電装置であれば適用可能である。空気極の反応により水の生成が必至であるため、特に運転温度が低い燃料電池では、前述のような水の詰まりや滞留による悪影響は避けられない。例えば、水素を燃料とする固体高分子型燃料電池や、ジメチルエーテル、ボロンハイドライド等を燃料とする燃料電池等にも適用できる。

【００３１】

また、この図では補助電源が装置内部に一体に組み込まれているが、これに拘らず装置外部に補助電源を設けても構わない。さらに、補助電源としては、各種二次電池、一次電池等の化学電池、太陽電池や熱電池等の物理電池、あるいは大容量キャパシタ等のコンデンサ類の使用が可能である。

【００３２】

また、ポンプ本体の能力を制御する代わりに、前記した各ポンプの配管に電磁弁のような弁機構を設け、ポンプ供給中に制御（開閉）することにより、送液または送気の能力を変動させ、または脈動させるようにしても良い。したがって、送気ポンプからの供給を脈動させる等しても同様の効果が得られる。

【００３３】

更に、実施例では主に携帯型の燃料電池発電装置について記述されているが、当該燃料電池装置用の評価装置や生産工程などにおいても適用可能である。具体的には、燃料電池を構成する要素のうち、発電スタック部の連続運転試験等の要素技術評価や、生産ラインにおける品質管理用評価装置など、連続運転を必要とする装置すべてに適用可能である。

【００３４】

なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

【図面の簡単な説明】

【００３５】

【図１】本発明の一実施の形態に係る燃料電池発電装置の概略構成を示すブロック図。

【図２】同燃料電池発電装置に組み込まれたＤＭＦＣ制御部を示すブロック図。

【図３】同燃料電池発電装置のリフレッシュ動作を示すフロー図。

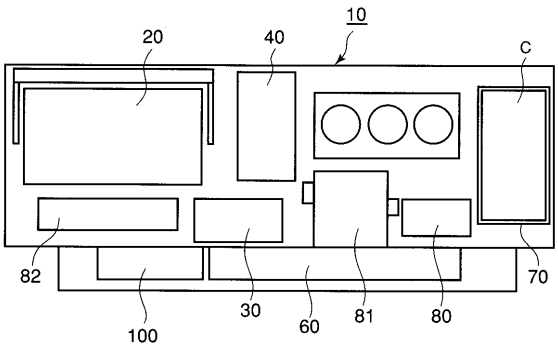
【図４】同燃料電池発電装置における出力変動を示すグラフ。

【符号の説明】

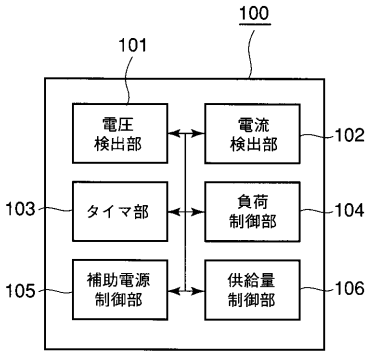
【００３６】

１０…燃料電池発電装置、２０…ＤＭＦＣ起電装置（起電部）、３０…送液ポンプ（液体燃料供給部）、４０…送気ポンプ（ガス供給部）、５０…二次電池部（補助電源）、１００…ＤＭＦＣ制御部（制御部）、１０１…電圧検出部、１０２…電流検出部、１０３…タイマ部、１０４…負荷制御部、１０５…補助電源制御部、１０６…供給量制御部。

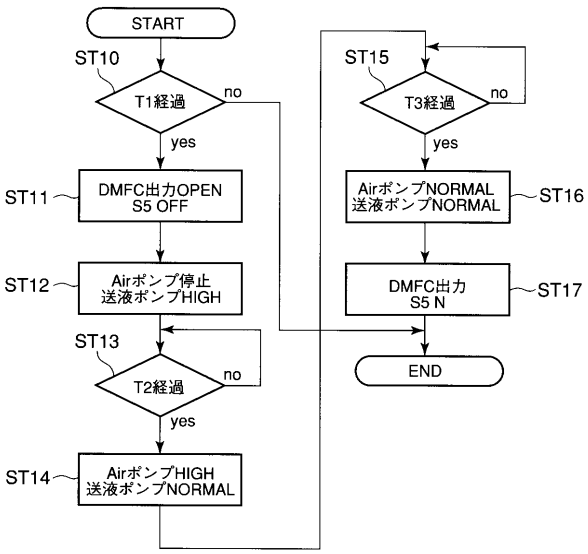
【図１】



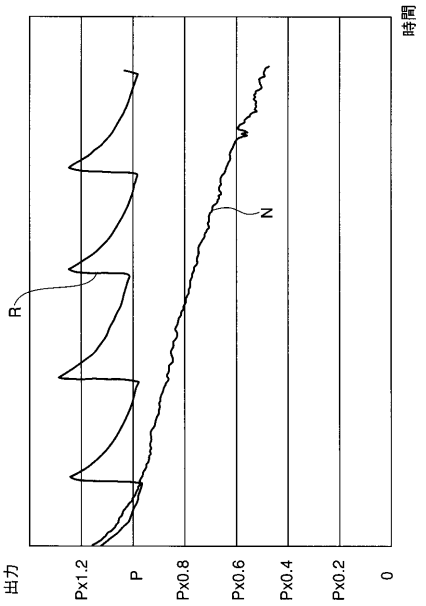
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(72)発明者　原田　康宏
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　渋谷　信男
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内

Ｆターム(参考) 5H026 AA08
5H027 AA08　KK52　MM04　MM09